

10 JUN 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 9 月 10 日 (10.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/076533 A1

(51) 国際特許分類: C08G 77/06, C01B 33/18

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002130

(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 24 日 (24.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-50417 2003 年 2 月 27 日 (27.02.2003) JP

特願2003-67777 2003 年 3 月 13 日 (13.03.2003) JP

特願2003-135245 2003 年 5 月 14 日 (14.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部日東化成株式会社 (UBENITTO KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-0004 東京都中央区東日本橋 1 丁目 1 番 7 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 鈴木 太郎

(SUZUKI, Taro) [JP/JP]; 〒500-8386 岐阜県岐阜市藪田西 2 丁目 1 番 1 号 宇部日東化成株式会社内 Gifu (JP). 川島 淳二 (KAWASHIMA, Junji) [JP/JP]; 〒500-8386 岐阜県岐阜市藪田西 2 丁目 1 番 1 号 宇部日東化成株式会社内 Gifu (JP). 中野 達也 (NAKANO, Tatsuya) [JP/JP]; 〒500-8386 岐阜県岐阜市藪田西 2 丁目 1 番 1 号 宇部日東化成株式会社内 Gifu (JP).

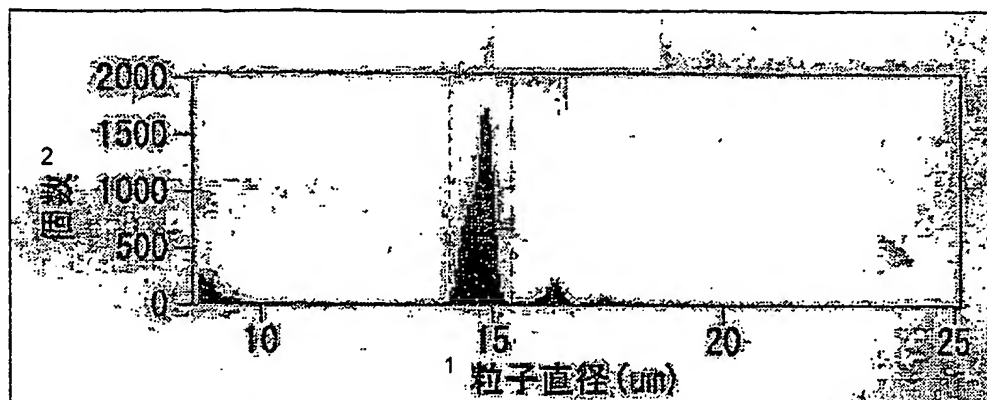
(74) 代理人: 中村 静男 (NAKAMURA, Shizuo); 〒110-0016 東京都台東区台東 2 丁目 2 4 番 10 号 エスティビル 3 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYORGANOSILOXANE PARTICLES AND FOR PRODUCING SILICA PARTICLES

(54) 発明の名称: ポリオルガノシロキサン粒子の製造方法およびシリカ粒子の製造方法



1...PARTICLE DIAMETER (μm)

2...NUMBER OF PIECES

(57) Abstract: A method for producing polyorganosiloxane particles wherein such particles are produced through a step of subjecting a silicon compound having a non-hydrolyzable group and a hydrolyzable alkoxy group both bonded to a silicon atom to hydrolysis and condensation in the presence of a catalyst, to thereby form seed particles comprising polyorganosiloxane particles and prepare a fluid containing above seed particles and a step of adding an aqueous fluid for enhancing the particle diameter thereof comprising the above silicon compound or a hydrolyzate thereof to said fluid containing seed particles, characterized in that it comprises measuring a particle diameter continuously or at predetermined periods of time in the above seed particle growth step and stopping the reaction at the time when an objective particle diameter is achieved.

[続葉有]

WO 2004/076533 A1

BEST AVAILABLE COPY



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、非加水分解性基と加水分解性のアルコキシル基がケイ素原子に結合したケイ素化合物を触媒存在下で加水分解、縮合して、ポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させてシード粒子含有溶液を得る工程、および該シード粒子含有溶液に前記ケイ素化合物またはその加水分解物を含む粒径成長用水性溶液を添加して、前記シード粒子の成長を行う工程を経てポリオルガノシロキサン粒子を製造するに際し、前記シード粒子成長工程において、連続的あるいは一定時間おきに粒径を測定し、目的粒径に達した時点で反応を停止させることにより、ポリオルガノシロキサン粒子を製造する方法を提供する。

明 細 書

ポリオルガノシロキサン粒子の製造方法およびシリカ粒子の製造方法

5

技術分野

本発明は、ポリオルガノシロキサン粒子の製造方法およびシリカ粒子の製造方法に関する。

10 背景技術

従来、粒径分布が単分散状のシリカ粒子（以下、単に単分散シリカ粒子ということがある）は、各種充填材やセラミックス原料などとして有用であることが知られているが、特に最近では、液晶表示装置のスペーサとしての用途が注目され、使用され始めている。

- 15 液晶表示装置のスペーサには、従来ガラスファイバーチップあるいは合成樹脂の微粒子が用いられてきた。しかしながらガラスファイバーチップはファイバー径精度には優れているものの、その長さにはばらつきが大きく、余りに長いものは目視され画質を低下するおそれがあり、またその端部が鋭利であるため、基板上に成形された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいは電気素子などを傷つけてしまうおそれがある。また、合成樹脂の微粒子は粒径精度が劣るため、液晶表示装置用スペーサとして要求される性能を満たし得ないことがある。したがって、より高度のギャップ精度を要求される場合には、粒径精度が良く、かつ球形で、
- 20 基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子を傷つけるおそれのないものが要求される。
- 25

これらの要求を満たすものとして、シリコンアルコキシドを加水分解・重縮合することによって得られたシリカ粒子が提案されている。このシリカ粒子は、

- （１）純度が高く、溶出成分による液晶への影響が少ない

(2) 粒径精度が良く、下式

$$CV(\%) = \frac{[\text{微粒子径の標準偏差}(\mu\text{m})]}{[\text{平均粒径}(\mu\text{m})]} \times 100$$

で得られるCV値(変動係数)を10%以下とすることができる

- 5 (3) ほとんど完全な真球にすることができるため、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子などを傷つけるおそれがない
などの利点を有している。

また、最近では、粒子にある程度の軟らかさを持たせて液晶セル内での粒子の固着性を改善させた、アルキルトリアルコキシシラン(メチルトリアルコキシシラン)のような非加水分解性のアルキル基(メチル基)を有するシリコンアルコキシドを加水分解、縮合して得られたポリオルガノシロキサン(ポリメチルシルセスキオキサン)粒子も液晶表示装置のスペーサとして用いられている。

- 15 このようなポリメチルシルセスキオキサン粒子の製造方法として、メチルトリアルコキシシランやその部分加水分解縮合物と、アンモニアやアミンを含む水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶液とを、実質上混合することなく、2層状態を保持しながら反応させる方法が提案されている(特公平4-70335号公報参照)。

- 20 しかしながら、この方法においては、生成するポリメチルシルセスキオキサン粒子の粒径は、仕込み時の下層中のアンモニアやアミンの濃度によって制御されるが、核粒子の生成が不確定なため、発生粒子核数にバラツキが生じやすく、同一反応条件で反応を行っても、最終的に得られる粒子の径が目的とする粒径とならない。例えば、平均粒径が5 μm
25 の粒子を得る目的で、同一条件で10回製造を行った場合、目的の粒径に対して40%程度(約 $\pm 2.0\mu\text{m}$)のバラツキが生じる。

一方、粒径分布が単分散であって、所望の粒径のものが得られるポリオルガノシロキサン粒子の製造方法が提案されている。(特開2000-80598号公報参照)。

この方法は、メチルトリアルコキシシランを加水分解、縮合させてポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させた後、このシード粒子を成長させて、より大粒径のポリオルガノシロキサン粒子を製造するものであり、その際、ある特定の算出式を用いて、シード粒子の平均粒径と粒子成長溶液の濃度などから、目的最終粒径に応じて決定されるシード粒子液の希釈倍率を導出し、かかる希釈倍率によりシード粒子液を希釈して、これを粒子成長用液に添加することにより、目的とする粒径に応じたポリオルガノシロキサン粒子を製造することを特徴とするものである。

- 10 しかし、この方法においては、製造バッチ毎に希釈倍率を算出し、希釈操作を行う必要がある。また、最近の液晶表示装置の仕様の変更により求められるようになった、 $10\mu\text{m}$ を超える大粒径のポリオルガノシロキサン粒子を製造することは困難である。さらに、粒径が $4\sim 10\mu\text{m}$ 程度で粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子は得られるものの、粒径の制御は μm オーダーで行われ、 nm オーダーレベルまで粒径を揃えようとする場合には、粒径の制御が困難である。

- 15 このように、得られる粒子が大粒径であって、粒径分布が単分散であるポリオルガノシロキサン粒子の製造方法や、大粒径のポリオルガノシロキサン粒子を nm オーダーレベルまで粒径を揃えて製造する方法については、これまでほとんど報告されていなかった。

- 20 一方、ポリメチルシルセスキオキサン粉末を、その分子内に有する有機基（メチル基）が分解する温度（ $500\sim 1300^\circ\text{C}$ ）にて焼成することにより、真球状シリカ粒子を製造する方法が開示されている（特公平5-13089号公報参照）。しかしながら、この方法においては、ポリメチルシロキサン粒子を焼成してシリカ化する際、粒径の収縮が著しく、目的とするシリカ粒子の最終粒径を精度よく得るのが困難であるなどの問題があった。したがって、この方法で得られるシリカ粒子は、
25 特に高い粒径精度〔低CV値、低い粒径のブレ（目的粒子の粒径－得られた粒子の粒径）〕が要求される液晶表示装置のスペーサなどの用途に

は不適であった。また、焼成時に有機基の分解、脱離が急激に起こり、粒子の破壊強度が低下したり、粒子が割れる場合があるなどの問題があった。

5 発明の開示

本発明は、このような事情のもとで、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適な粒径範囲（ $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度）を満たし、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、簡便な操作によって短時間で収率よく製造する方法を提供することを第1の目的とする。

- 10 また、本発明は、ポリオルガノシロキサン粒子を焼成して、高い粒径精度〔低CV値、低い粒径のブレ（目的粒子の粒径－得られた粒子の粒径）〕のシリカ粒子を、簡便な操作で短時間に製造する工業的に有利な方法を提供することを第2の目的とする。

- 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、非
15 加水分解性基と加水分解性のアルコキシル基がケイ素原子に結合したケイ素化合物を触媒存在下で加水分解、縮合して、ポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させてシード粒子含有溶液を得る工程、および該シード粒子含有溶液に前記ケイ素化合物またはその加水分解物を含む粒径成長用水性溶液を添加して、前記シード粒子の成長を行
20 う工程を経てポリオルガノシロキサン粒子を製造するに際し、

- （i）前記シード粒子含有溶液を得る工程において、ケイ素化合物を水性媒体に溶解するに際し、該水性媒体に対し、 $0.7 \sim 6.5$ 質量ppmの塩基性触媒を添加して、予備的に加水分解、縮合させたのち、これ
25 に、ポリオルガノシロキサンからなるシード粒子の形成に必要な量の塩基性触媒を添加し、該シード粒子を形成させることにより、または

（ii）前記シード粒子成長工程において、連続的あるいは一定時間おきに粒径を測定し、目的粒径に達した時点で反応を停止させることにより、または

（iii）前記シード粒子成長工程において、アニオン性界面活性剤を、

粒径成長用水性溶液中のその濃度が特定の関係式を満たすように、上記
粒径成長用水性溶液に存在させることにより、

第1の目的を達成し得ることを見出した。

また、本発明者は、ポリオルガノシロキサン粒子を加熱処理して、シリ
5 リカ粒子を製造する際に、特定の温度で予備焼成したのち、ポリオルガ
ノシロキサンの有機基の分解温度以上の温度で本焼成することにより、
加熱処理時に認められる粒子の破壊強度の低下や粒子の割れが解消し、
第2の目的を達成し得ることを見出した。

すなわち、本発明は、

10 (1) 一般式 (I)



(式中、 R^1 は非加水分解性基であって、炭素数1～20のアルキル基、
(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1～
20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20の
15 アリール基または炭素数7～20のアラルキル基、 R^2 は炭素数1～6
のアルキル基、 n は1～3の整数を示し、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 は
たがいに同一であっても異なってもよく、 OR^2 が複数ある場合、
各 OR^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。)

で表されるケイ素化合物を、触媒存在下で加水分解、縮合して、ポリ
20 ルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させてシード粒子含
有溶液を得る工程(A)、および該シード粒子含有溶液と前記一般式(I)
で表されるケイ素化合物またはその加水分解物を含む粒径成長用水性
溶液とを混合して、前記シード粒子の成長を行う工程(B)を含み、
シード粒子含有溶液を得る工程(A)において、前記ケイ素化合物を水
25 性媒体に溶解するに際し、該水性媒体に対し、0.7～6.5質量ppm
の塩基性触媒を添加して、予備的に加水分解、縮合させたのち、これに、
ポリオルガノシロキサンからなるシード粒子の形成に必要な量の塩基
性触媒を添加し、該シード粒子を形成させることを特徴とするポリオル
ガノシロキサン粒子の製造方法、

(2) 塩基性触媒がアンモニアである上記(1)に記載の方法、

(3) 一般式(I)で表されるケイ素化合物がメチルトリメトキシシランまたはビニルトリメトキシシランである上記(1)または(2)に記載の方法、

- 5 (4) 製造されたポリオルガノシロキサン粒子の平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を超え、かつ粒度分布の変動係数(CV値)が5%以下である上記(1)ないし(3)のいずれか1項に記載の方法、

(5) 一般式(I)



- 10 (式中、 R^1 は非加水分解性基であって、炭素数1~20のアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基、 R^2 は炭素数1~6のアルキル基、 n は1~3の整数を示し、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 は
- 15 たがいに同一であっても異なってもよく、 OR^2 が複数ある場合、各 OR^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。)

で表されるケイ素化合物を、触媒存在下で加水分解、縮合して、ポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させてシード粒子含有溶液を得る工程(A)、および該シード粒子含有溶液と前記一般式(I)

- 20 で表されるケイ素化合物またはその加水分解物を含む粒径成長用水性溶液とを混合して、前記シード粒子の成長を行う工程(B)を含み、

シード粒子成長工程(B)において、連続的あるいは一定時間おきに粒径を測定し、目的粒径に達した時点で反応を停止させることを特徴とするポリオルガノシロキサン粒子の製造方法、

- 25 (6) 連続的あるいは一定時間おきに行われる粒径の測定が、反応溶液の一部を採取し、これと保護コロイド形成剤を接触させて反応溶液中の粒子に保護コロイドを形成させた後、コールター法で行われる上記(5)に記載の方法、

(7) ポリオルガノシロキサン粒子がポリメチルシルセスキオキサン粒

子である上記（５）または（６）に記載の方法、

（８）粒径が $10\mu\text{m}$ を超えるポリオルガノシロキサン粒子を得ようとする場合、ケイ素化合物またはその加水分解物を含む粒径成長用水性溶液の添加速度が、シード粒子含有溶液の体積 1ミリリットル に対して 0.01ミリリットル／分 以下である上記（５）～（７）のいずれか１項に

記載の方法、

（９）最終的に得られたポリオルガノシロキサン粒子の粒径が $1\sim30\mu\text{m}$ 、変動係数が 3% 以下である上記（５）～（８）のいずれか１項に記載の方法、

（１０）一般式（Ｉ）



（式中、 R^1 は非加水分解性基であって、炭素数 $1\sim20$ のアルキル基、（メタ）アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数 $1\sim20$ のアルキル基、炭素数 $2\sim20$ のアルケニル基、炭素数 $6\sim20$ のアリール基または炭素数 $7\sim20$ のアラルキル基、 R^2 は炭素数 $1\sim6$ のアルキル基、 n は $1\sim3$ の整数を示し、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 はたがいに同一であっても異なってもよく、 OR^2 が複数ある場合、各 OR^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。）

で表されるケイ素化合物を、触媒存在下で加水分解、縮合して、ポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させてシード粒子含有溶液を得る工程（Ａ）、および該シード粒子含有溶液と前記一般式（Ｉ）で表されるケイ素化合物またはその加水分解物を含む粒径成長用水性溶液とを混合して、前記シード粒子の成長を行う工程（Ｂ）を含み、

シード粒子成長工程（Ｂ）において、アニオン性界面活性剤を関係式（II）

$$Y = \alpha \times (a \times X) / (A \times R) \quad \dots (\text{II})$$

ただし、 a はケイ素化合物が加水分解、縮合した後の生成物の分子量をケイ素化合物の分子量で割った理論値

Y は粒径成長用水性溶液中におけるアニオン性界面活性剤の濃度（質

量%)

Xはシード粒子合成に使用する原料の質量 (g)

Aはシード粒子成長工程 (B) に使用する溶液の総質量 (g)

Rはシード粒子の平均粒径 (μm)

5 α は係数で、 $4.0 < \alpha \leq 7.5$

を満たす濃度でシード粒子含有溶液に添加して、シード粒子を成長させることを特徴とするポリオルガノシロキサン粒子の製造方法、

(11) アニオン性界面活性剤が、HLB値1.5～4.0のものである上記(10)に記載の方法、

10 (12) アニオン性界面活性剤が高級アルコール硫酸エステル塩である上記(11)に記載の方法、

(13) 高級アルコール硫酸エステル塩がドデシル硫酸ナトリウムである上記(12)に記載の方法、

15 (14) シード粒子形成工程 (A) において、別途作製したポリオルガノシロキサン粒子含有溶液をケイ素化合物を含む反応系に添加し、ポリオルガノシロキサン粒子の存在下でケイ素化合物を加水分解、縮合させてシード粒子を形成させる上記(10)ないし(13)のいずれか1項に記載の方法、および

20 (15) ポリオルガノシロキサン粒子が、平均粒子径10 μm を超えるものである上記(10)ないし(14)のいずれか1項に記載の方法、

(16) 上記(1)ないし(15)のいずれか1項に記載の方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より150℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲において予備焼成した後、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理

25 することを特徴とするシリカ粒子の製造方法

を提供するものである。

本発明ポリオルガノシロキサン粒子の製造方法によれば、比較的大きな粒径範囲 (1～30 μm 程度) を満たし、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、その都度、所望の粒径のものが得られる

ように、短時間で収率よく、シード粒子成長用液の希釈操作等を必要としない簡便な操作により、製造することができる。この方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子は、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適である。

- 5 また、本発明のシリカ粒子の製造方法によれば、上記方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、特定の条件で焼成処理することにより、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適な粒径を有し、かつ粒径分布が高度に単分散なシリカ粒子を、簡便な操作で短時間に製造することができる。

10

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 におけるシード粒子形成用液中の微小粒子の粒径を、コールターカウンターにより測定して得られた粒径分布チャートである。

- 15 図 2 は、実施例 1 におけるシード粒子液中のシード粒子の粒径を、コールターカウンターにより測定して得られた粒径分布チャートである。

図 3 は、実施例 1 における粒子成長液中のポリメチルシルセスキオキサン粒子の粒径を、コールターカウンターにより測定して得られた粒径分布チャートである。

20

発明を実施するための最良の形態

- 本発明のポリオルガノシロキサンの製造方法は、請求項 1 に記載された第 1 の態様、請求項 5 に記載された第 2 の態様および請求項 10 に記載された第 3 の態様を含み、3 つの態様は、シード粒子含有溶液調製工程 (A) およびシード粒子成長工程 (B) を含むという構成要件を共通にする。そして、この構成要件に加えて、本発明の第 1 の態様は、シード粒子含有溶液調整工程 (A) において、ケイ素化合物を水性媒体に溶解するに際し、該水性媒体に対し、0.7 ~ 6.5 質量 ppm の塩基性触媒を添加して、予備的に加水分解、縮合させたのち、これに、ポリオ
- 25

ルガノシロキサンからなるシード粒子の形成に必要な量の塩基性触媒を添加し、該シード粒子を形成させることを構成要件とする。また、本発明の第2の態様は、シード粒子成長工程（B）において、連続的あるいは一定時間おきに粒径を測定し、目的粒径に達した時点で反応を停止させることを構成要件とする。さらに、本発明の第3の態様は、シード粒子成長工程（B）において、アニオン性界面活性剤を特定の関係式を満たす濃度で含む粒径成長用水性溶液をシード粒子含有溶液に添加して、シード粒子を成長させることを構成要件とする。

10 先ず、本発明の第1～第3の態様において、共通する構成要件である工程（A）および（B）について順次説明する。

工程（A）

工程（A）においては、原料として、一般式（I）



で表されるケイ素化合物が用いられる。

15 上記一般式（I）において、 R^1 は炭素数1～20のアルキル基、（メタ）アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリアル基又は炭素数7～20のアラルキル基を示す。ここで、炭素数1～20のアルキル基としては、炭素数1～10のものが好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。（メタ）アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基としては、上記置換基を有する炭素数1～10のアルキル基が好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。この置換基を有するアルキル基の例としては、 γ -アクリロイルオキシプロピル基、 γ -メタクリロイルオキシプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、

25

3, 4-エポキシシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数2~20のアルケニル基としては、炭素数2~10のアルケニル基が好ましく、また、このアルケニル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、
5 ヘキセニル基、オクテニル基などが挙げられる。炭素数6~20のアリール基としては、炭素数6~10のものが好ましく、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。炭素数7~20のアラルキル基としては、炭素数7~10のものが好ましく、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基など
10 が挙げられる。

一方、 R^2 は炭素数1~6のアルキル基であって、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロ
15 ベンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

n は1~3の整数であり、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 はたがいに同一であってもよいし、異なってもよく、また OR^2 が複数ある場合、各 OR^2 はたがいに同一であってもよいし、異なってもよい。

上記一般式(I)で表されるケイ素化合物の例としては、メチルトリ
20 メトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -
25 グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、トリビニルメトキシシラン、トリビニルエトキシシランなどが挙げられる。

これらの中で、ポリオルガノシロキサン粒子として得られた後、加熱処理によってシリカ化する工程において、その粒径収縮が少ないことや有機分除去によるシリカ化の際の効率などから、有機成分の少ないものが好ましく、メチルトリメトキシシランおよびビニルトリメトキシシラン
5 が好ましく、特にメチルトリメトキシシランが好適である。

本発明においては、原料として、上記一般式 (I) で表されるケイ素化合物を 1 種用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

工程 (A) は、下記の操作 (1) および (2) を含む。

(1) シード粒子形成用液の調製

10 (2) シード粒子の形成

以下、上記操作 (1) および (2) について詳述する。

(1) シード粒子形成用液の調製

本発明のポリオルガノシロキサン粒子の製造方法においては、シード粒子の形成および粒径の成長を、それぞれ均一系で実施するために、このシード粒子形成用液の調製に用いられるケイ素化合物としては、上記
15 一般式 (I) で表される化合物の中から、比重に関係なく、適宜選択して使用することができる。シード粒子の形成および粒径の成長を、それぞれ 2 層法で実施する場合には、ケイ素化合物として、水性媒体よりも比重の軽いものを用いることが必要であるので、原料の種類が制限されるのを免れないが、本発明においては、このような比重の制約がないので、原料の選択自由度が大きい。
20

上記ケイ素化合物としては、水性媒体に対して混和性を有するものであれば特に制限はなく、上述の各種ケイ素化合物が用いられるが、なかでも水性媒体に溶解しやすいもの、例えばメトキシ基を有するケイ素化合物が好適である。また、焼成によってシリカ粒子を得る場合には、前述のようにケイ素含有率の高いメチルトリメトキシシランが最も好ましい。
25

また、水性媒体としては、水または水と水混和性有機溶剤との混合物を用いることができる。ここで、使用する水は陽イオンが少いほど好ま

しく、伝導度 $0.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以下であることが好ましい。

水混和性有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール類、アセトンなどのケトン類などが挙げられる。これらは単独で水と混合してもよいし、2種以上を組み合わせて水と混合してもよい。

このシード粒子形成用液の調製は、上記水性媒体中に、上記ケイ素化合物を添加し、通常 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 程度の温度で攪拌して均一な水性溶液とすることにより行われる。この際、ケイ素化合物の濃度は、20質量%以下が好ましい。この濃度が20質量%を超えると、粒径分布の変動係数が大きくなり、濃度があまり低すぎると容積効率などが悪くなり、工業的に不利となる。より好ましい濃度は、5～15質量%の範囲である。

シード粒子形成用液調製時の攪拌速度については、該シード粒子形成用液の調製容器の大きさおよび羽根の大きさなどにより攪拌効果が異なるため、一概に決めることはできない。

さらに、ケイ素化合物を溶解させるに要する時間は、溶解時の温度などに左右されるため、特に限定されないが、溶解時間が長すぎると本発明の効果が十分に発揮されない。

本発明の第1の態様は、シード粒子含有溶液調製工程(A)に特徴がある。すなわち、上記シード粒子形成用液の調製において、ケイ素化合物を予備的に加水分解、縮合させるため、上記水性媒体に対し、0.7～6.5質量ppmの塩基性触媒を添加することを必須の構成要件とし、これにより、後記(2)のシード粒子の形成操作において、従来の方法に比べて粒径の大きなシード粒子を形成することができ、その結果、このシード粒子を成長させることにより、平均粒径が例えば $10 \mu\text{m}$ より大きく、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を効率よく製造することができるという効果が得られる。

なお、得られたシード粒子が例えば $10 \mu\text{m}$ 以上の大粒径を有し、得ようとするポリオルガノシロキサン粒子の粒径が同程度である場合には、シード粒子含有溶液調製工程(A)と、後記するシード粒子成長工

程（Ｂ）とが同時に行われたこととして、その後にシード粒子の成長操作を行う必要がない。

上記塩基性触媒は、後記する（２）シード粒子の形成において用いるものと同様である。

- 5 上記塩基性触媒の添加量を、使用する水性媒体に対し、０．７～６．５質量ｐｐｍの範囲に限定する理由は、上記範囲を逸脱すると、シード粒子の形成において、大粒径のものを得ることができず、本発明の効果が発揮されないからである。好ましい添加量は塩基性触媒の種類、水性媒体の種類、ケイ素化合物の種類や濃度、シード粒子形成用液の調製温度などによって左右されるが、通常１．０～５．０質量ｐｐｍの範囲で選定される。

（２）シード粒子の形成

- 15 上記の操作（１）で調製したシード粒子形成用液を攪拌しながら、触媒として、塩基性触媒、好ましくはアンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液を一気に添加し、ケイ素化合物を加水分解、縮合させて、シード粒子を形成させ、シード粒子含有溶液とする。

アンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液は、ゆっくり添加すると系が均一となり新たな核粒子が大量に発生してしまい粒径が小さくなるため、一気に添加することが好ましい。

- 20 アンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液添加時の攪拌速度は、反応槽の大きさと羽根の形状・大きさにより適宜選択することができる。ここで、アミンとしては、例えばモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミンなどを好ましく挙げるができる。このアンモニアやアミンは単独で用いてもよいし、
25 ２種以上を組み合わせ用いてもよいが、毒性が少なく、除去が容易で、かつ安価なことから、アンモニアが好適である。

また、アンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液としては、水または水と水混和性有機溶剤との混合溶剤にアンモニアおよび／またはアミンを溶解した溶液が挙げられる。ここで、使用する水は陽イオンが

少なければ良く、伝導度 $0.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以下であることが好ましい。また、水混和性有機溶剤の例としては、上記(1)のシード粒子形成用液の調製についての説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。

- 5 このアンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液の添加量は、シード粒子形成後のシード粒子液のpHが、好ましくは8.2～11.0の範囲になるように選定するのが有利である。

- 反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などにより左右されるが、一般的には0～50℃の範囲で選ばれる。0℃より低いと使用する水性媒体が凍結してしまいその機能を発揮しなくなり、50℃以上で合成すると使用するアルコキシドが揮発してしまって収率が低下する。比較的大きな粒径（粒径10μm超～30μm程度）のポリオルガノシロキサン粒子を製造するときは5℃～30℃、小さな粒径（1μm～10μm）のポリオルガノシロキサン粒子を製造するときは35℃～40℃で製造することが好ましい。
- 10
- 15

シード粒子の形成時間は通常1時間以内で十分である。シード粒子を2層法で形成する場合には、4～10時間程度を要するが、本発明のように均一系による方法を採用すると、はるかに短時間でシード粒子を形成させることができる。

- 20 シード粒子形成後、得られたシード粒子の粒径が測定される。粒径の測定方法は特に限定されないが、コールター法や、光学顕微鏡ビデオミクロメーターにより測定することができ、測定操作の簡便性、迅速性からコールター法で測定することが好ましい。

- ここでコールター法とは、溶液中に分散している粒子の大きさを電気的に測定する装置を用いた測定方法をいう。本装置は、測定粒子を懸濁・分散させた電解液中に微細孔を有するチューブ（アパチャー・チューブ）を設置したもので、アパチャーチューブの内側と外側に電極を置き、電解液を介して両電極間に電流が流れるように構成される。電解液中に分散した測定粒子が吸引され、アパチャーチューブの微細孔を通過
- 25

する際、粒子体積に相当する電解液が置換されて両電極間の電気抵抗に変化が生じ、かかる抵抗変化を電圧パルスに変換し、これを増幅・検出して粒径測定を行うものである。

粒径測定の際、粒子の懸濁に使用される保護コロイド形成剤としては、
5 種々のものが使用できるが、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアリアルスルホン酸塩、ドデシルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩、ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸石鹼などのアニオン性界面活性剤、ポリメタクリル酸、アルギン酸、ポリマレイン酸、ポリビニルアルコールなどの高分子界面活性剤などを挙
10 げることができ、ポリビニルアルコールを用いることが好ましい。これらの保護コロイド形成剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明は、目的最終粒径よりも粒径の小さなシード粒子を形成し、次いで粒径成長用水性溶液により目的粒径まで成長させる方法に関する。
15 一方、得られたシード粒子の粒径が目的最終粒径に比べて小さ過ぎる場合等は、適宜公知の方法、例えば特開2002-80598号公報記載の方法により、シード粒子を適当な粒径（目的最終粒径よりは小さい）まで成長させた後、下記粒径成長用水性溶液によるシード粒子成長工程に付すことができる。

20 シード粒子を形成するための操作（2）においてシード粒子を形成する際に、シード粒子形成用液および触媒と共に、予め作製したポリオルガノシロキサン粒子を含有する溶液（以下、添加用粒子含有液という）を添加することもできる。添加用粒子含有液の調製は、以下のように行われる。

25 （添加用粒子含有液の調製）

所定のケイ素化合物を水性媒体に加え、通常0～50℃程度の温度で攪拌して、実質上均一な水性溶液としたのち、塩基性触媒を加え、該ケイ素化合物の加水分解、縮合を行い、粒子を形成させ、添加用粒子含有液を調製する。

上記水性媒体としては、水または水と水混和性有機溶剤との混合物を用いることができる。ここで、水混和性有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール類、アセトンなどのケトン類などが挙げられる。これらは単独で水と混合し
5 てもよいし、2種以上を組み合わせて水と混合してもよい。

また、塩基性触媒として、好ましくはアンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液を一気に添加し、ケイ素化合物を加水分解、縮合させて、添加用粒子を形成させ、添加用粒子含有液とする。

ここで、アミンとしては、例えばモノメチルアミン、ジメチルアミン、
10 モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミンなどを好ましく挙げる
ことができる。このアンモニアやアミンは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよいが、毒性が少なく、除去が容易で、かつ安価なことから、アンモニアが好適である。

また、アンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液としては、水ま
15 たは水と水混和性有機溶剤との混合溶剤にアンモニアおよび／またはアミンを溶解した溶液が挙げられる。ここで、水混和性有機溶剤の例としては、上記で例示したものと同一ものを挙げる
ことができる。

水性溶液中のケイ素化合物の濃度は、20質量%以下が好ましく、特に5～15質量%の範囲が、生成する粒子の粒径および容積効率などの
20 点から好適である。また、アンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液の添加量は、粒子形成後の添加用粒子含有液のpHが、好ましくは8.0～10.5の範囲になるように選定するのが有利である。反応時間は、通常1時間以内で十分である。

このようにして形成された添加用粒子の平均粒子径は、一般に3.0
25 ～6.0 μm 程度である。

なお、添加用粒子の製造に用いられるケイ素化合物の種類、水性媒体の種類、塩基性触媒の種類などは、シード粒子の製造に用いられるものと同一であってもよいし、異なってもよいが、作業性や得られる粒子の性状などの点から、同一であることが好ましい。

添加用粒子含有液を用いると、用いない場合よりも大粒径のシード粒子が得られるが、その理由は、明確ではないが、添加用粒子の存在下では、非存在下の場合よりも、形成されるシード粒子の発生個数が少なくなるためであると推察される。添加用粒子の存在下のシード粒子形成における溶液中では、シード粒子のもとになる核が発生する反応と、添加用粒子が成長する反応が同時に起こっており、そのことが前記理由の要因となっているのではないかと思われる。

添加用粒子含有液を併用した場合には、シード粒子形成終了後において、加えられた添加用粒子含有液中の粒子数に対する新たに生成した粒子数の比（以下、個数比と称す。）が、2以上であることが好ましい。本発明においては、このシード粒子の形成で新たに生成した粒子を成長させたものが、目的のポリオルガノシロキサン粒子となることから、上記個数比が2未満ではシード粒子中の添加粒子の存在が無視できなくなり、最終的に得られるポリオルガノシロキサン粒子の歩留まりが低下し、工業的に不利となる場合がある。また、該個数比があまり大きすぎると新たに生成する粒子の粒径を大きくする効果が十分に発揮されず、添加用粒子含有液を加える目的が達せられにくい。より好ましい個数比は4～50であり、特に20～45の範囲が好ましい。

本発明においては、上記の個数比を求めるために、シード粒子形成後、シード粒子液の一部を採取し、保護コロイド形成剤と接触させて、シード粒子に保護コロイドを形成させたのち、例えばコールター法にて、該シード粒子の粒子径を測定し、添加用粒子が成長した粒子の平均粒子径および新たに生成した粒子の平均粒子径を求めることにより、上記の個数比を算出することができる。

上記のように、保護コロイドを形成させることにより、コールター法における計測時の粒子径が収縮することなく、安定した計測が可能となる。

ここで、保護コロイド形成剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアリアルスルホン酸塩、ドデシルスル

- ホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩、ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸石鹼などのアニオン性界面活性剤、ポリメタクリル酸、アルギン酸、ポリマレイン酸、ポリビニルアルコールなどの高分子界面活性剤などを挙げることができる。これらの中で、特にポリビニルアルコールが好適である。これらの保護コロイド形成剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

工程 (B)

- 本発明の第1～第3の態様において、工程 (B) は、工程 (A) で得られたシード粒子含有溶液に、上記一般式 (I) で表されるケイ素化合物またはその加水分解物を含む粒径成長用水性溶液を添加して、上記シード粒子の成長を行う工程であり、下記の操作 (3) および (4) を含む。

(3) 粒径成長用水性溶液の調製

(4) 目的粒径への成長およびその後の反応停止

- 以下、上記操作 (3) および (4) について詳述する。

(3) 粒径成長用水性溶液の調製

粒径成長用水性溶液としては、上記一般式 (I) で表されるケイ素化合物またはその加水分解物を含む水性溶液が用いられる。

- 一般式 (I) で表されるケイ素化合物としては、前述した種々のケイ素化合物が挙げられる。また、一般式 (I) で表されるケイ素化合物の加水分解物とは、一般式 (I) で表される1～3個のアルコキシル基を有するケイ素化合物を部分的にまたは完全に加水分解したものである。

- ケイ素化合物またはその加水分解物を含む水性溶液の調製は、上記工程 (A) 中の操作 (1) のシード粒子形成用液の調製に用いた水または水と水混和性有機溶剤との混合物や上記操作 (2) のシード粒子の形成に用いたアンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液を媒体として用いて行われる。

この粒径成長用水性溶液の調製において、ケイ素化合物の種類、その濃度及び水性媒体の種類などは、上記シード粒子形成用液のそれらと同

一のものを用いてもよいし、異なってもよいが、作業性や得られる粒子の性状などの点から、同一であるものが好ましい。

ケイ素化合物の濃度は、20質量%以下が好ましく、特に5～15質量%の範囲が、成長粒子の粒径および容積効率などの点から好適である。

- 5 上記粒径成長用水性溶液として用いられる一般式（I）で表されるケイ素化合物またはその加水分解物を含む水性溶液は、均一溶液の状態で、以下の操作（4）における反応に供せられる。

- 本発明の第3の態様においては、上記粒径成長用水性溶液は、さらにアニオン性界面活性剤を必須成分として含む。粒径成長用水性溶液におけるアニオン性界面活性剤の濃度などは後述する。
- 10

（4）目的粒径への成長およびその後の反応停止

- この操作（4）は、工程（A）中の上記操作（2）で得られたシード粒子含有溶液に、上記操作（3）で得られた粒径成長用水性溶液を攪拌しながら、添加し、粒径を目的粒径まで成長させるか、または、上記操作（3）で得られた粒径成長用水性溶液を攪拌しながら、これに、工程（A）中の上記操作（2）で得られたシード粒子含有溶液を添加し、粒径を目的粒径まで成長させるものである。この際の反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などに左右されるが、一般的には0～50℃の範囲で選ばれる。
- 15

- 20 粒径成長用水性溶液をシード粒子含有溶液に添加する場合、粒径成長用水性溶液は連続的に添加することができ、この場合、粒径成長用水性溶液の添加速度は特に制限されないが、シード粒子含有溶液の体積1ミリリットルに対して0.02ミリリットル/分以下が好ましく、より好ましくは0.01ミリリットル/分以下である。大粒径（10μm超）
- 25 のポリオルガノシロキサン粒子を得る場合は、上記添加速度が、シード粒子含有溶液の体積1ミリリットルに対して0.01ミリリットル/分を超えると、全体の粒子群内に微小粒子が発生するとともに、各粒子内部に屈折率の異なる部分を有する粒子が観察される場合があるので、シード粒子含有溶液の体積1ミリリットルに対して0.01ミリリットル

／分以下とすることが好ましい。なお、上記屈折率の異なる部分を有する粒子は気泡を有していると考えられるため、以下気泡粒子と呼称する。

ここで本発明の第2の態様および第3の態様それぞれにおいて固有の、粒径成長工程（B）実施上の構成要件について順次説明する。

- 5 本発明の第2の態様においては、工程（B）の操作（4）において所望の最終粒径に達するまで、粒径の測定を連続的または一定時間おきに行うことを必須要件とする。

ここで粒径の測定方法は特に限定されず種々の方法が用いられる。反応溶液の一部を採取し、これと保護コロイド形成剤を接触させて反応溶液中の粒子に保護コロイドを形成させた後、コールター法や光学顕微鏡
10 ビデオマイクロメーターを用いて測定するのが好ましく、コールター法で測定するのが特に好ましい。コールター法による粒径の測定については、工程（A）中の上記操作（2）のシード粒子の形成で詳説した通りである。

- 15 上記粒径成長用水性溶液の添加後、ポリオルガノシロキサン粒子が目的とする粒径に到達したことが確認されたとき、粒径成長用水性溶液の添加を停止する。

一方、本発明の第3の態様においては、工程（B）の操作（4）において、シード粒子を目的粒径へ成長させる際、アニオン性界面活性剤を含む粒径成長用水性溶液をシード粒子含有溶液に添加することを必須要件とする。
20

上記アニオン性界面活性剤の添加により、粒径成長時において、粒子表面の加水分解縮合が進むに伴い、表面特性が非加水分解性基に基づく疎水性を示すことによる凝集を防ぐことができる。このアニオン性界面
25 活性剤としては、HLB値（親水性と親油性のバランスを表す指標）が15～42の範囲にあるものが好ましく、15～40の範囲にあるものがより好ましい。さらに、アニオン性界面活性剤は、高級アルコール硫酸エステル塩（長鎖アルキル硫酸塩）が好ましく、特にドデシル硫酸ナトリウムが好適である。

本発明の第3の態様においては、上記アニオン性界面活性剤は、粒径成長用水性溶液中の濃度が、関係式(II)

$$Y = \alpha \times (a \times X) / (A \times R) \quad \dots (II)$$

ただし、 a はケイ素化合物が加水分解、縮合した後の生成物の分子量をケイ素化合物の分子量で割った理論値

Y は粒径成長用水性溶液中におけるアニオン性界面活性剤の濃度(質量%)

X はシード粒子合成に使用する原料の質量(g)

A はシード粒子成長工程(B)に使用する溶液の総質量(g)

10 R はシード粒子の平均粒径(μm)

α は係数で、 $4.0 < \alpha \leq 7.5$

を満たすように、粒径成長用水性溶液に含有されている。なお、上記関係式(II)において、 A で示されるシード粒子成長工程(B)に使用する溶液の総質量とは、シード粒子成長工程(B)に用いるケイ素化合物の質量とイオン交換水などの水性溶媒の質量の和のことである。

15 粒径成長用水性溶液中のアニオン性界面活性剤の濃度 Y が、関係式(II)で算出される値より低い場合、粒子表面の非加水分解性基に基づく疎水性により、粒子の凝集が生じ、本発明の目的が達せられない。一方、 Y が、関係式(II)で算出される値よりも高い場合、粒子の成長速度が著しく低下し、目的とする粒径に達した段階で、例えばアンモニアを添加すると、内部に気泡を有する粒子が生成し、得られる粒子の圧縮強度が低下する。上記関係式(II)における α の好ましい値は4.0より大きく7.0以下であり、特に2.0~6.0の範囲が好ましい。

20 本発明の第3の態様においては、上記のアニオン性界面活性剤を含む粒径成長用液を攪拌しながら、これに、前述のシード粒子形成液を加え、粒子径を成長させるのがよい。また、この粒径の成長は、必要に応じ、多段階で行うことができる。多段階で粒径の成長を行う場合には、予め調製した界面活性剤を含まない粒径成長用水性溶液を攪拌しながら、これに、前段階の粒径の成長操作で得られた粒子成長液をシード粒子液と

して加え、粒径を成長させるのがよい。

本発明の第1～第3の態様のいずれにおいても、粒径の成長状態を確認するために、シード粒子含有溶液の添加後から、光学顕微鏡ビデオミクロメーターで、連続的あるいは一定時間おきに粒径を測定し、該粒子
5 径の変化が実質上なくなった時点で、粒径の成長が終了したと判断することができ、その後の反応を停止することができる。

本発明の第1～第3の態様のいずれにおいても、上記粒径成長は一般に3時間以内で十分である。2層法を採用して粒径を成長させる場合、通常6～10時間程度を要するが、本発明のように実質的に均一系で反
10 応させることにより、はるかに短時間で粒径を成長させることができる。2層法の場合、上層のケイ素化合物が、空気中の水分などによって自己縮合を起こして変質し、例えば飴状になって攪拌翼に巻き付いたりして、粒径の成長に使用されるケイ素化合物量が低下し、所望の粒径を有する粒子が得られない場合があるが、本発明の方法では、均一系で粒径を成
15 長させるので、このような問題は生じない。

本発明の第1～第3の態様のいずれにおいても、ポリオルガノシロキサン粒子が目的とする粒径に到達したことが確認されたとき、塩基性触媒、例えば、アンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液を添加して熟成を行う。この熟成は、原料のケイ素化合物の種類にもよるが、通常
20 0～50℃の範囲の温度において、6～24時間程度行われる。

この熟成操作終了後、常法に従い生成した粒子を十分に洗浄したのち、必要に応じ、その中に含まれる比率の高い粒径の粒子を分級して取り出し、乾燥処理を行う。なお、比率の低い粒径の粒子についても、CV値が格段悪化するわけではないため、場合によっては、分級して取り出し、
25 使用することは可能である。分級処理方法としては特に制限はないが、粒径により沈降速度が異なるのを利用して分級を行う湿式分級法が好ましい。なお、ポリオルガノシロキサン粒子を最終的にシリカ粒子化する場合、上記の湿式分級は水を用いることが可能となるシリカ粒子化後に行うことが、コストや環境の面から好ましい。乾燥処理は、通常10

0～200℃の範囲の温度で行われる。本発明においては、この乾燥処理において、粒子の凝集が実質上生じることはない。

なお、変動係数（CV値）は下式により求められる。

$$CV \text{ 値 } (\%) = (\text{粒径の標準偏差} / \text{平均粒径}) \times 100$$

- 5 また、本発明における平均粒径とCV値は、以下の方法で算出した。まずコールター法の測定結果から、予備的に、孤立した粒径分布ピーク幅を測定範囲として選択し、予備平均粒径値と σ （標準偏差）を算出する。そして、その予備平均粒径値から、 $\pm 3\sigma$ の範囲を選択し、改めて、その範囲内において、平均粒径とCV値を算出する。複数の孤立した粒径分布ピークが複数ある場合は、そのピーク毎に、算出を行う。

- 10 本発明の第1の態様において得られるポリオルガノシロキサン粒子は、平均粒子径が、通常10 μm より大きく、好ましくは12.5～25 μm である。また、粒度分布の変動係数（CV値）が、通常5%以下、好ましくは2.5%以下であって、真球状の単分散粒子である。本態様
- 15 においては、従来の方法に比べ粒径の大きなシード粒子を形成することができ、その結果、このシード粒子を成長させることにより、あるいは場合により成長操作を行わなくても、大粒径でかつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を効率的に製造することが可能となる。

- 20 本発明の第2の態様において得られるポリオルガノシロキサン粒子は、平均粒径が、1～30 μm 、好ましくは3～25 μm 、更に好ましくは3～20 μm であり、また、粒度分布の変動係数（CV値）が、3%以下、好ましくは2.5%以下であって、真球状の単分散粒子である。本態様においては、粒径成長用水性溶液の添加に際しシード粒子形成用液の希釈率の算出や希釈操作を必要とせず、簡便な操作によりポリオル
- 25 ガノシロキサン粒子の製造が可能となる。更に、得られるポリオルガノシロキサン粒子の粒径がnmオーダーで制御可能となる。

また、本発明の第3の態様において得られるポリオルガノシロキサン粒子は、平均粒径が、通常10 μm より大きく、好ましくは12.5～25 μm である。また、粒度分布の変動係数（CV値）が、通常2.5%

以下であって、真球状の単分散粒子である。本態様においては、粒径成長用水性溶液の添加に際しシード粒子形成用液の希釈率の算出や希釈操作を必要とせず、簡便な操作によりポリオルガノシロキサン粒子の製造が可能となる。

- 5 次に、本発明のシリカ粒子の製造方法について説明する。

この方法は、ポリオルガノシロキサン粒子を焼成処理して、その中に含まれる有機基を分解し、シリカ粒子を製造する方法であって、上記ポリオルガノシロキサン粒子として、前述の製法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を用いる。

- 10 この方法においては、本発明の第1～第3の態様で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より150℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度において予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理してシリカ粒子を製造する。

- 15 上記ポリオルガノシロキサン粒子に含まれる有機基の分解温度以上の温度に直ちに昇温して焼成すると、当該有機基の分解、脱離が急激に起こり、粒子の破壊強度が低下したり、場合によっては急激な収縮に耐えきれず、粒子が割れるなど、好ましくない事態を招来することがある。しかし、本発明のように、当該有機基の分解温度より150℃低い温度
20 以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度で予備焼成処理を行ってから、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することにより、上記の好ましくない事態を回避することができる。好ましくは、当該有機基の分解温度より100℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度で予備焼成処理を行ってから、当該有機基の分
25 解温度以上の温度で焼成処理する。

焼成時間の選定は、ポリオルガノシロキサン粒子を構成する有機基の種類に依存しており、熱分解しやすい有機基を有する場合、比較的低い温度で処理するのが望ましく、反対に熱分解しにくい有機基を有する場合には高温で処理するのが好ましい。いずれにしても、必要となる破壊

強度や弾性率に応じて最適な条件を選定すればよい。具体的には、ポリメチルシルセスキオキサン（PMSO）粒子の場合、250～350℃の範囲の温度において3～50時間程度保持して予備焼成処理を行ったのち、500～1300℃の範囲（好ましくは500～1000℃の範囲）の温度において3～50時間程度保持して焼成処理し、有機基を完全に分解する。

上記焼成処理における雰囲気としては、有機基を酸化分解してシリカ化するために、酸素濃度が一定以上、例えば10容量%以上であることが好ましい。また、焼成装置については特に制限はなく、電気炉やロータリーキルンなど公知の焼成装置を用いることができる。

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1（第1の態様によるポリオルガノシロキサン粒子の製造）

（1）シード粒子形成用液の調製

イオン交換水5,000gに、1モル／リットルアンモニア水0.8ミリリットル（ NH_3 ：2.7ppm）、メチルトリメトキシシラン（以下、MTMSと略記する。）500gを添加して25℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶解して均一溶液となり、薄く白濁していた。これをシード粒子形成用液とした。このシード粒子形成用液における微小粒子の粒径分布をコールターカウンター（ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」）にて測定した。この粒径分布チャートを図1に示す。

（2）シード粒子の形成

攪拌速度を30rpmに下げ、上記（1）で調製したシード粒子形成用液に1モル／リットルアンモニア水50ミリリットルを一気に添加した。添加20分後のシード粒子液0.2ミリリットルを0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルに添加して、該シード粒子液におけるシード粒子の粒径分布をコールターカウンター（ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」）にて測定した。この粒径分

布チャートを図2に示す。該シード粒子は、平均粒子径が $5.477\mu\text{m}$ であり、CV値が2.57%であった。

(3) 粒径成長用水性溶液の調製

イオン交換水33,000gに、MTMS 4,950gを添加して、
5 30℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶解して均一溶液となり、これを粒径成長用水性溶液とした。

(4) 目的粒径への成長およびその後の反応の停止

上記(3)の粒径成長用水性溶液全量を20rpmで攪拌しながら、
これに上記(2)で得られたシード粒子含有溶液5,528gを添加し
10 た。

シード粒子含有溶液の添加から、10分毎に光学顕微鏡ビデオマイクロメーター（オリンパス社製ビデオマイクロメーター「VM-50」）で粒子径を測定した。添加から30分後と35分後は、いずれも平均粒子径が約 $14.8\mu\text{m}$ であり、粒径成長が終了したと判断して、2.5質量%
15 アンモニア水1,000gを定量ポンプにて滴下して熟成を行った。

このようにして得られたポリメチルシルセスキオキサン（PMSO）粒子の粒径分布をコールターカウンター（ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」）にて測定した。この粒径分布チャートを図3に示す。該PMSO粒子の平均粒子径は $14.73\mu\text{m}$ であり、CV値が
20 1.63%であった。

(5) 微小粒子の分級および乾燥

得られた粒子は遠心分離機により固液分離し、その後メタノール中で超音波を照射後、デカンテーションを行う操作を数回繰り返すことによって、微小粒子を除去した。残った粒子は風乾したのち、残留メタノールを除去するために150℃にて乾燥させた。このようにして得られた
25 PMSO粒子の収率は70%であった。

実施例2（シリカ粒子の製造）

実施例1で得られたPMSO粒子を、空気流量1リットル／分の条件で、室温から300℃まで昇温し、その温度で24時間保持して予備焼

成した後、550℃まで昇温し、その温度で9時間保持して本焼成した。本焼成後、室温まで冷却し、焼成粒子を取り出した。この焼成粒子について水中に分散させた後に一定時間放置すると、最も多く含まれている粒子群を含む層と、それよりも大きい粒子のみおよびそれより小さい粒子のみをそれぞれ含む層の三層に分かれる状態になる。その状態で、まず小さい粒子の層を抽出、除去する操作を、その層が透明になるまで繰り返して行い、目的粒子より小さい粒子を除去した。残された層については、粒子のない透明な上澄み液との界面近傍は、体積による沈降速度の違いにより目的粒子のみ含まれているので、この部分を抽出する操作を繰り返して、目的粒子のみを分離した。分級後に得られた粒子について、
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995
1000
1005
1010
1015
1020
1025
1030
1035
1040
1045
1050
1055
1060
1065
1070
1075
1080
1085
1090
1095
1100
1105
1110
1115
1120
1125
1130
1135
1140
1145
1150
1155
1160
1165
1170
1175
1180
1185
1190
1195
1200
1205
1210
1215
1220
1225
1230
1235
1240
1245
1250
1255
1260
1265
1270
1275
1280
1285
1290
1295
1300
1305
1310
1315
1320
1325
1330
1335
1340
1345
1350
1355
1360
1365
1370
1375
1380
1385
1390
1395
1400
1405
1410
1415
1420
1425
1430
1435
1440
1445
1450
1455
1460
1465
1470
1475
1480
1485
1490
1495
1500
1505
1510
1515
1520
1525
1530
1535
1540
1545
1550
1555
1560
1565
1570
1575
1580
1585
1590
1595
1600
1605
1610
1615
1620
1625
1630
1635
1640
1645
1650
1655
1660
1665
1670
1675
1680
1685
1690
1695
1700
1705
1710
1715
1720
1725
1730
1735
1740
1745
1750
1755
1760
1765
1770
1775
1780
1785
1790
1795
1800
1805
1810
1815
1820
1825
1830
1835
1840
1845
1850
1855
1860
1865
1870
1875
1880
1885
1890
1895
1900
1905
1910
1915
1920
1925
1930
1935
1940
1945
1950
1955
1960
1965
1970
1975
1980
1985
1990
1995
2000
2005
2010
2015
2020
2025
2030
2035
2040
2045
2050
2055
2060
2065
2070
2075
2080
2085
2090
2095
2100
2105
2110
2115
2120
2125
2130
2135
2140
2145
2150
2155
2160
2165
2170
2175
2180
2185
2190
2195
2200
2205
2210
2215
2220
2225
2230
2235
2240
2245
2250
2255
2260
2265
2270
2275
2280
2285
2290
2295
2300
2305
2310
2315
2320
2325
2330
2335
2340
2345
2350
2355
2360
2365
2370
2375
2380
2385
2390
2395
2400
2405
2410
2415
2420
2425
2430
2435
2440
2445
2450
2455
2460
2465
2470
2475
2480
2485
2490
2495
2500
2505
2510
2515
2520
2525
2530
2535
2540
2545
2550
2555
2560
2565
2570
2575
2580
2585
2590
2595
2600
2605
2610
2615
2620
2625
2630
2635
2640
2645
2650
2655
2660
2665
2670
2675
2680
2685
2690
2695
2700
2705
2710
2715
2720
2725
2730
2735
2740
2745
2750
2755
2760
2765
2770
2775
2780
2785
2790
2795
2800
2805
2810
2815
2820
2825
2830
2835
2840
2845
2850
2855
2860
2865
2870
2875
2880
2885
2890
2895
2900
2905
2910
2915
2920
2925
2930
2935
2940
2945
2950
2955
2960
2965
2970
2975
2980
2985
2990
2995
3000
3005
3010
3015
3020
3025
3030
3035
3040
3045
3050
3055
3060
3065
3070
3075
3080
3085
3090
3095
3100
3105
3110
3115
3120
3125
3130
3135
3140
3145
3150
3155
3160
3165
3170
3175
3180
3185
3190
3195
3200
3205
3210
3215
3220
3225
3230
3235
3240
3245
3250
3255
3260
3265
3270
3275
3280
3285
3290
3295
3300
3305
3310
3315
3320
3325
3330
3335
3340
3345
3350
3355
3360
3365
3370
3375
3380
3385
3390
3395
3400
3405
3410
3415
3420
3425
3430
3435
3440
3445
3450
3455
3460
3465
3470
3475
3480
3485
3490
3495
3500
3505
3510
3515
3520
3525
3530
3535
3540
3545
3550
3555
3560
3565
3570
3575
3580
3585
3590
3595
3600
3605
3610
3615
3620
3625
3630
3635
3640
3645
3650
3655
3660
3665
3670
3675
3680
3685
3690
3695
3700
3705
3710
3715
3720
3725
3730
3735
3740
3745
3750
3755
3760
3765
3770
3775
3780
3785
3790
3795
3800
3805
3810
3815
3820
3825
3830
3835
3840
3845
3850
3855
3860
3865
3870
3875
3880
3885
3890
3895
3900
3905
3910
3915
3920
3925
3930
3935
3940
3945
3950
3955
3960
3965
3970
3975
3980
3985
3990
3995
4000
4005
4010
4015
4020
4025
4030
4035
4040
4045
4050
4055
4060
4065
4070
4075
4080
4085
4090
4095
4100
4105
4110
4115
4120
4125
4130
4135
4140
4145
4150
4155
4160
4165
4170
4175
4180
4185
4190
4195
4200
4205
4210
4215
4220
4225
4230
4235
4240
4245
4250
4255
4260
4265
4270
4275
4280
4285
4290
4295
4300
4305
4310
4315
4320
4325
4330
4335
4340
4345
4350
4355
4360
4365
4370
4375
4380
4385
4390
4395
4400
4405
4410
4415
4420
4425
4430
4435
4440
4445
4450
4455
4460
4465
4470
4475
4480
4485
4490
4495
4500
4505
4510
4515
4520
4525
4530
4535
4540
4545
4550
4555
4560
4565
4570
4575
4580
4585
4590
4595
4600
4605
4610
4615
4620
4625
4630
4635
4640
4645
4650
4655
4660
4665
4670
4675
4680
4685
4690
4695
4700
4705
4710
4715
4720
4725
4730
4735
4740
4745
4750
4755
4760
4765
4770
4775
4780
4785
4790
4795
4800
4805
4810
4815
4820
4825
4830
4835
4840
4845
4850
4855
4860
4865
4870
4875
4880
4885
4890
4895
4900
4905
4910
4915
4920
4925
4930
4935
4940
4945
4950
4955
4960
4965
4970
4975
4980
4985
4990
4995
5000
5005
5010
5015
5020
5025
5030
5035
5040
5045
5050
5055
5060
5065
5070
5075
5080
5085
5090
5095
5100
5105
5110
5115
5120
5125
5130
5135
5140
5145
5150
5155
5160
5165
5170
5175
5180
5185
5190
5195
5200
5205
5210
5215
5220
5225
5230
5235
5240
5245
5250
5255
5260
5265
5270
5275
5280
5285
5290
5295
5300
5305
5310
5315
5320
5325
5330
5335
5340
5345
5350
5355
5360
5365
5370
5375
5380
5385
5390
5395
5400
5405
5410
5415
5420
5425
5430
5435
5440
5445
5450
5455
5460
5465
5470
5475
5480
5485
5490
5495
5500
5505
5510
5515
5520
5525
5530
5535
5540
5545
5550
5555
5560
5565
5570
5575
5580
5585
5590
5595
5600
5605
5610
5615
5620
5625
5630
5635
5640
5645
5650
5655
5660
5665
5670
5675
5680
5685
5690
5695
5700
5705
5710
5715
5720
5725
5730
5735
5740
5745
5750
5755
5760
5765
5770
5775
5780
5785
5790
5795
5800
5805
5810
5815
5820
5825
5830
5835
5840
5845
5850
5855
5860
5865
5870
5875
5880
5885
5890
5895
5900
5905
5910
5915
5920
5925
5930
5935
5940
5945
5950
5955
5960
5965
5970
5975
5980
5985
5990
5995
6000
6005
6010
6015
6020
6025
6030
6035
6040
6045
6050
6055
6060
6065
6070
6075
6080
6085
6090
6095
6100
6105
6110
6115
6120
6125
6130
6135
6140
6145
6150
6155
6160
6165
6170
6175
6180
6185
6190
6195
6200
6205
6210
6215
6220
6225
6230
6235
6240
6245
6250
6255
6260
6265
6270
6275
6280
6285
6290
6295
6300
6305
6310
6315
6320
6325
6330
6335
6340
6345
6350
6355
6360
6365
6370
6375
6380
6385
6390
6395
6400
6405
6410
6415
6420
6425
6430
6435
6440
6445
6450
6455
6460
6465
6470
6475
6480
6485
6490
6495
6500
6505
6510
6515
6520
6525
6530
6535
6540
6545
6550
6555
6560
6565
6570
6575
6580
6585
6590
6595
6600
6605
6610
6615
6620
6625
6630
6635
6640
6645
6650
6655
6660
6665
6670
6675
6680
6685
6690
6695
6700
6705
6710
6715
6720
6725
6730
6735
6740
6745
6750
6755
6760
6765
6770
6775
6780
6785
6790
6795
6800
6805
6810
6815
6820
6825
6830
6835
6840
6845
6850
6855
6860
6865
6870
6875
6880
6885
6890
6895
6900
6905
6910
6915
6920
6925
6930
6935
6940
6945
6950
6955
6960
6965
6970
6975
6980
6985
6990
6995
7000
7005
7010
7015
7020
7025
7030
7035
7040
7045
7050
7055
7060
7065
7070
7075
7080
7085
7090
7095
7100
7105
7110
7115
7120
7125
7130
7135
7140
7145
7150
7155
7160
7165
7170
7175
7180
7185
7190
7195
7200
7205
7210
7215
7220
7225
7230
7235
7240
7245
7250
7255
7260
7265
7270
7275
7280
7285
7290
7295
7300
7305
7310
7315
7320
7325
7330
7335
7340
7345
7350
7355
7360
7365
7370
7375
7380
7385
7390
7395
7400
7405
7410
7415
7420
7425
7430
7435
7440
7445
7450
7455
7460
7465
7470
7475
7480
7485
7490
7495
7500
7505
7510
7515
7520
7525
7530
7535
7540
7545
7550
7555
7560
7565
7570
7575
7580
7585
7590
7595
7600
7605
7610
7615
7620
7625
7630
7635
7640
7645
7650
7655
7660
7665
7670
7675
7680
7685
7690
7695
7700
7705
7710
7715
7720
7725
7730
7735
7740
7745
7750
7755
7760
7765
7770
7775
7780
7785
7790
7795
7800
7805
7810
7815
7820
7825
7830
7835
7840
7845
7850
7855
7860
7865
7870
7875
7880
7885
7890
7895
7900
7905
7910
7915
7920
7925
7930
7935
7940
7945
7950
7955
7960
7965
7970
7975
7980
7985
7990
7995
8000
8005
8010
8015
8020
8025
8030
8035
8040
8045
8050
8055
8060
8065
8070
8075
8080
8085
8090
8095
8100
8105
8110
8115
8120
8125
8130
8135
8140
8145
8150
8155
8160
8165
8170
8175
8180
8185
8190
8195
8200
8205
8210
8215
8220
8225
8230
8235
8240
8245
8250
8255
8260
8265
8270
8275
8280
8285
8290
8295
8300
8305
8310
8315
8320
8325
8330
8335
8340
8345
8350
8355
8360
8365
8370
8375
8380
8385
8390
8395
8400
8405
8410
8415
8420
8425
8430
8435
8440
8445
8450
8455
8460
8465
8470
8475
8480
8485
8490
8495
8500
8505
8510
8515
8520
8525
8530
8535
8540
8545
8550
8555
8560
8565
8570
8575
8580
8585
8590
8595
8600
8605
8610
8615
8620
8625
8630
8635
8640
8645
8650
8655
8660
8665
8670
8675
8680
8685
8690
8695
8700
8705
8710
8715
8720
8725
8730
8735
8740
8745
8750
8755
8760
8765
8770
8775
8780
8785
8790
8795
8800
8805
8810
8815
8820
8825
8830
8835
8840
8845
8850
8855
8860
8865
8870
8875
8880
8885
8890
8895
8900
8905
8910
8915
8920
8925
8930
8935
8940
8945
8950
8955
8960
8965
8970
8975
8980
8985
8990
8995
9000
9005
9010
9015
9020
9025
9030
9035
9040
9045
9050
9055
9060
9065
9070
9075
9080
9085
9090
9095
9100
9105
9110
9115
9120
9125
9130
9135
9140
9145
9150
9155
9160
9165
9170
9175
9180
9185
9190
9195
9200
9205
9210
9215
9220
9225
9230
9235
9240
9245
9250
9255
9260
9265
9270
9275
9280
9285
9290
9295
9300
9305
9310
9315
9320
9325
9330
9335
9340
9345
9350
9355
9360
9365
9370
9375
9380
9385
9390
9395
9400
9405
9410
9415
9420
9425
9430
9435
9440
9445
9450
9455
9460
9465
9470
9475
9480
9485
9490
9495
9500
9505
9510
9515
9520
9525
9530
9535
9540
9545
9550
9555
9560
9565
9570
9575
9580
9585
9590
9595
9600
9605
9610
9615
9620
9625
9630
9635
9640
9645
9650
9655
9660
9665
9670
9675
9680
9685
9690
9695
9700
9705
9710
9715
9720
9725
9730
9735
9740
9745
9750
9755
9760
9765
9770
9775
9780
9785
9790
9795
9800
9805
9810
9815
9820
9825
9830
9835
9840
9845
9850
9855
9860
9865
9870
9875
9880
9885
9890
9895
9900
9905
9910
9915
9920
9925
9930
9935
9940
9945
9950
9955
9960
9965
9970
9975
9980
9985
9990
9995
10000
10005
10010
10015
10020
10025
10030
10035
10040
10045
10050
10055
10060
10065
10070
10075
10080
10085
10090
10095
10100
10105
10110
10115
10120
10125
10130
10135
10140
10145
10150
10155
10160
10165
10170
10175
10180
10185
10190
10195
10200
10205
10210
10215
10

(3) 粒径成長用水性溶液の調製

イオン交換水 26,400 g に、MTMS 3,960 g を添加して、30℃にて100 rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶解して均一溶液となり、ここにドデシル硫酸ナトリウム13.2 gを添加した。これを粒子成長用水性溶液とした。

後記するように、本実施例においては、粒径成長用水性溶液を添加後、粒径調整用液を添加したが、この粒径調整用液は以下のようにして調製した。

イオン交換水 8,000 g に、MTMS 1,200 g を添加して、室温にて100 rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶解して均一溶液となり、これを粒径調整用液とした。

(4) 目的粒径への成長およびその後の反応の停止

上記(3)の粒径成長用水性溶液全量を20 rpmで攪拌しながら、これに上記(2)で得られたシード粒子液5,525 gを添加した。シード粒子液の添加から30分後に、粒子成長液0.2ミリリットルを0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルに添加して、コールターカウンター(ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」)で粒子径を測定した。その結果、平均粒子径が13.37 μm 、CV値が1.14%であり、目的径よりも粒径が少し小さかった。

そこで、上記(3)の粒径調整用液を定量ポンプで約40分間かけて滴下し、上記と同様にしてコールターカウンター(ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」)で粒径成長を観察した。滴下開始から120分間後に目的とする平均粒子径14.83 μm (CV値0.97%)が得られた。粒径成長を停止させるために、2.5質量%アンモニア水1000 gを定量ポンプにて滴下して熟成を行った。

このようにして得られた粒子の粒子径をコールターカウンター(ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」)にて測定したところ、平均粒子径が14.80 μm であり、CV値が1.93%であった。

(5) 微小粒子の分級および乾燥

得られた粒子は遠心分離機により固液分離し、その後メタノール中で超音波を照射後、デカンテーションを行う操作を数回繰り返すことによって、微小粒子を除去した。残った粒子は風乾したのち、残留メタノールを除去するために150℃にて乾燥させた。このようにして得られた

5 PMSO粒子の収率は75%であった。

実施例4 (シリカ粒子の製造)

実施例3で得られたPMSO粒子に対して、実施例2と同様な焼成、分級操作を施すことにより、平均粒子径が11.99 μ mであり、CV値が1.85%の焼成粒子が得られた。

10 実施例5 (第1の態様によるポリオルガノシロキサン粒子の製造)

(1) シード粒子形成用液の調製

イオン交換水5,000gに、1モル/リットルアンモニア水0.8ミリリットル(NH₃:2.7ppm)、MTMS 750gを添加して25℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶

15 解して均一溶液となり、薄く白濁していた。これをシード粒子形成用液とした。

(2) シード粒子の形成

上記(1)で調製したシード粒子形成用液において、攪拌速度を50rpmに下げて、これに1モル/リットルアンモニア水50ミリリットルを一気に添加した。添加20分後のシード粒子液0.2ミリリットルを0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルに添加して、

20 該シード粒子液におけるシード粒子の粒子径をコールターカウンター(ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」)にて測定した。その結果、シード粒子は、平均粒子径が11.11 μ mであり、CV値

25 は2.19%であった。

(3) 粒径成長用水性溶液の調製

イオン交換水33,000gに、MTMS 4,950gを添加して、30℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶解して均一溶液となり、ここにドデシル硫酸ナトリウム16.5gを添

加した。これを粒径成長用水性溶液とした。

(4) 目的粒径への成長およびその後の反応の停止

上記(3)の粒径成長用水性溶液全量を20rpmで攪拌しながら、これに上記(2)で得られたシード粒子含有溶液5,778gを添加した。

シード粒子含有溶液の添加から、10分毎に光学顕微鏡ビデオマイクロメーター(オリンパス社製ビデオマイクロメーター「VM-50」)で粒子径を測定した。添加から60分後と65分後は、いずれも平均粒子径が約23.6 μ mであり、粒径成長が終了したと判断して、2.5質量%アンモニア水1,000gを定量ポンプにて滴下して熟成を行った。

このようにして得られたポリメチルシルセスキオキサン(PMSO)粒子の粒径分布をコールターカウンター(ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」)にて測定した。この粒径分布チャートを図3に示す。該PMSO粒子の平均粒子径は23.30 μ mであり、CV値が1.81%であった。

(5) 微小粒子の分級および乾燥

得られた粒子は遠心分離機により固液分離し、その後メタノール中で超音波を照射後、デカンテーションを行う操作を数回繰り返すことによって、微小粒子を除去した。残った粒子は風乾したのち、残留メタノールを除去するために150℃にて乾燥させた。このようにして得られたPMSO粒子の収率は65%であった。

比較例1

(1) シード粒子形成用液の調製

イオン交換水5,000gに、1モル/リットルアンモニア水0.2ミリリットル(NH₃:0.68ppm)、MTMS 500gを添加して25℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後にMTMSは完全に溶解して均一溶液となり、透明になった。これをシード粒子形成用液とした。

(2) シード粒子の形成

- 上記（１）で調製したシード粒子形成用液において、攪拌速度を 30 rpm に下げて、これに 1 モル／リットルアンモニア水 50 ミリリットルを一気に添加した。添加 20 分後のシード粒子液 0.2 ミリリットルを 0.1 質量％ポリビニルアルコール水溶液 2 ミリリットルに添加して、
- 5 該シード粒子液におけるシード粒子の粒子径をコールターカウンター（ベックマン・コールター社製「マルチサイザーⅢ」）にて測定した。その結果、シード粒子は、平均粒子径が 2.165 μm であり、CV 値は 3.95 % であった。

比較例 2

- 10 （１）シード粒子形成用液の調製

イオン交換水 5,000 g に、1 モル／リットルアンモニア水 2.0 ミリリットル (NH_3 : 6.8 ppm)、MTMS 500 g を添加して 25 $^{\circ}\text{C}$ にて 100 rpm で攪拌した。約 3 時間後に MTMS は完全に溶解して均一溶液となり、濃い白濁となった。これをシード粒子形成用液

15 とした。

（２）シード粒子の形成

- 上記（１）で調製したシード粒子形成用液において、攪拌速度を 30 rpm に下げて、これに 1 モル／リットルアンモニア水 50 ミリリットルを一気に添加した。添加 20 分後のシード粒子液 0.2 ミリリットルを 0.1 質量％ポリビニルアルコール水溶液 2 ミリリットルに添加して、
- 20 該シード粒子液におけるシード粒子の粒子径をコールターカウンター（ベックマン・コールター社製「マルチサイザーⅢ」）にて測定した。その結果、シード粒子は、平均粒子径が 2.176 μm であり、CV 値は 4.21 % であった。

25 比較例 3

（１）シード粒子形成用液の調製

イオン交換水 5,000 g に、MTMS 500 g を添加して、25 $^{\circ}\text{C}$ にて 100 rpm で攪拌した。約 3 時間後、MTMS は完全に溶解して均一溶液となり、透明になった。これをシード粒子形成用液とした。

(2) シード粒子の形成

上記(1)で調製したシード粒子形成用液において、攪拌速度を30 rpmに下げて、これに1モル/リットルアンモニア水50ミリリットルを一気に添加した。添加30分後のシード粒子液0.2ミリリットルを0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルに添加して、該シード粒子液におけるシード粒子の粒子径をコールターカウンター(ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」)にて測定した。その結果、シード粒子は、平均粒子径が2.365 μm であり、CV値は1.56%であった。

10 (3) 粒径成長用水性溶液の調製

イオン交換水33,000gに、MTMS 4,950gを添加して、30℃にて100 rpmで攪拌した。約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一溶液となり、これを粒径成長用水性溶液とした。

(4) 目的粒径への成長およびその後の反応の停止

15 上記(3)の粒径成長用水性溶液全量を20 rpmで攪拌しながら、これに上記(2)で得られたシード粒子液3,200gを添加した。シード粒子液の添加から、10分毎に光学顕微鏡ビデオマイクロメーター(オリンパス社製ビデオマイクロメーター「VM-50」)で粒子径を測定した。添加から30分後と35分後は、いずれも平均粒子径が約7.2 μm であり、粒径成長が終了したと判断して、2.5質量%アンモニア水500gを定量ポンプにて滴下して、熟成を行った。

このようにして得られたPMSO粒子の粒子径をコールターカウンターにて測定したところ、平均粒子径が7.052 μm であり、CV値が1.65%であった。

25 (5) 微小粒子の分級および乾燥

得られた粒子は遠心分離機により固液分離し、その後メタノール中で超音波を照射後、デカンテーションを行う操作を数回繰り返すことによって、微小粒子を除去した。残った粒子は風乾したのち、残留メタノールを除去するために150℃にて乾燥させた。このようにして得られた

PMSO粒子の収率は70%であった。

比較例 4

(1) シード粒子形成用液の調製

イオン交換水5000gに、MTMS500gを加え、30℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一溶液となり、これをシード粒子形成用液とした。

後記するように、本比較例においては、シード粒子形成用液とともに添加用粒子含有液を用いたが、この添加用粒子含有液は以下のようにして調製した。

イオン交換水450gに、MTMS 45gを加え、室温にて100rpmで攪拌した。MTMS添加当初は、水溶液中に油滴の状態で分散していたが、約2時間後、MTMSは完全に溶解して均一溶液となった。攪拌速度を40rpmに下げ、1モル/リットルアンモニア水0.72ミリリットルを一気に添加した。アンモニア水を添加してから15分後には、粒子が成長し、溶液が白濁した。30分後、光学顕微鏡ビデオミクロメーター（オリンパス社製ビデオミクロメーター「VM-50」）にて粒径を測定したところ、平均粒子径4.1 μ mであった。

(2) シード粒子の形成

上記(1)で調製したシード粒子形成用液において、攪拌速度を30rpmに下げ、1モル/リットルのアンモニア水50ミリリットルと上記(1)で得られた添加用粒子含有液を493g添加した。添加30分後のシード粒子液0.2ミリリットルを、0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルに加え、直ちにコールターカウンター（ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」）で粒子径を測定した。その結果、新たに発生したシード粒子は、平均粒子径4.456 μ m（CV値1.16%）であった。

(3) 粒径成長用水性溶液の調製

イオン交換水33000gに、MTMS4950gを加え、20℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後、MTMSは完全に溶解して均

一な溶液となり、これを粒径成長用水性溶液とした。

(4) 目的粒径の成長およびその後の反応の停止

上記(3)で得られた粒径成長用水性溶液の全量37950gを20rpmで攪拌しながらこれに、上記(2)で得られたシード粒子液の内、
5 3410gを添加し、粒子径の成長を行った。

シード粒子液の添加後から10分毎に、光学顕微鏡ビデオマイクロメーター(オリンパス社製ビデオマイクロメーター「VM-50」)で粒子径を測定した。添加から1時間後と1時間10分後は、いずれも平均粒子径が約13.8 μ mであり、また凝集物の発生が確認されたため、粒径
10 成長が終了したと判断し、2.5質量%アンモニア水500gを定量ポンプにて滴下して熟成を行った。

このようにして得られた粒子の粒子径をコールターカウンター(ベックマン・コールター社製「マルチサイザーIII」)により測定したところ、平均粒子径が13.88 μ mであり、CV値が1.56%であった。

15 (5) 微小粒子の分級および乾燥

得られた粒子は遠心分離機により固液分離し、その後メタノール中で超音波を照射した後、デカンテーションを行う操作を数回繰り返すこと
によって、微小粒子を除去した。残った粒子は風乾したのち、残留メタノールを除去するために150℃にて乾燥させた。このようにして得ら
20 れたPMSO粒子の収率は3.0%であった。

比較例5

比較例4で得られたPMSO粒子に対して、実施例2と同様な焼成、分級操作を施すことにより、平均粒子径が11.31 μ mであり、CV値が1.47%の焼成粒子が得られた。

25 実施例6 (第2の態様によるポリオルガノシロキサン粒子の製造)

(1) シード粒子形成用液の調製

攪拌装置を据え付けた5000ml容のセパラブルフラスコ中に、イオン交換水2500g、MTMS 250gを加え、30℃に温度調整した恒温槽内で、100rpmで攪拌した。MTMS添加当初は、水溶

液中に油滴の状態で分散していたが、約 3 時間後、MTMS は完全に溶解して均一溶液となり、これをシード粒子形成用液とした。

(2) シード粒子の形成

5 攪拌速度を 30 rpm に下げ、上記 (1) で調製したシード粒子形成用液に、1 モル/リットル アンモニア水 25 ミリリットルを一気に添加した。アンモニア水を添加してから 1 分後には、ポリメチルシルセスキオキサン粒子が生成し、溶液が白濁した。

10 添加 30 分後と 40 分後にシード粒子液を各 0.2 ミリリットル採取し、これに 0.1 質量% ポリビニルアルコール水溶液 2 ミリリットルを加え、直ちにコールター・カウンター マルチサイザー II 型 (コールター社製) を用い、コールター法で、50000 個の粒子の粒径を測定した。その結果、両シード粒子液共に平均粒径は $2.85 \mu\text{m}$ (CV 値 2.24%) であり、粒子成長が終了していることを確認できたが、目的最終粒径 $3.00 \mu\text{m}$ より $0.15 \mu\text{m}$ 小さかった。

15 (3) 粒径成長用水性溶液の調製

攪拌装置を据え付けた 5000 ml 容のセパラブルフラスコ中において、イオン交換水 2500 g、MTMS 250 g を加え、 30°C に温度調整した恒温槽内で、100 rpm で攪拌した。MTMS 添加当初は、水溶液中に油滴の状態で分散していたが、約 3 時間後、MTMS は完全
20 に溶解して均一な溶液となり、これを粒径成長用水性溶液とした。

(4) 目的粒径への成長およびその後の反応の停止

目的最終粒径に達しなかった上記 (2) のポリメチルシルセスキオキサンシード粒子液に上記 (3) の粒径成長用水性溶液を 10 ミリリットル/分 (シード粒子液の体積 1 ミリリットルに対して 0.0036 ミリ
25 リットル/分) の速度で定量ポンプを用いて滴下、混合を開始した。

粒径が $0.15 \mu\text{m}$ 大きくなるまで、(2) と同様の条件で、コールター法により粒径成長を 5 分おきに観察した。滴下開始から、粒径成長用水性溶液を 900 ミリリットル添加した段階で、目的とする $3.00 \mu\text{m}$ (CV 値 2.07%) のポリメチルシルセスキオキサン粒子が得ら

れていることが分かった。

直ちに粒径成長用水性溶液の添加を止め、25質量%アンモニア水15gとイオン交換水35gの混合溶液を定量ポンプにて滴下して熟成を室温で16時間行った。

5 (5) 微小分級および乾燥

(4) で得られたポリメチルシルセスキオキサン粒子含有溶液を、遠心分離処理して粒子を分離し、その後メタノール中で超音波を照射した後、デカンテーションを行う操作を複数回繰り返すことによって、微小粒子を除去した。残ったポリメチルシルセスキオキサン粒子を風乾した後、残留メタノールを除去するため150℃に加熱して乾燥させた。

このようにして得られたポリメチルシルセスキオキサン粒子を、(2)と同様にコールター法で粒径測定を行った結果、平均粒径3.00μm(CV値2.01%)であった。

比較例 6

15 実施例6の(1)シード粒子形成用液の調製、(2)シード粒子の形成に記載した操作と同内容の操作を行った。

その結果、平均粒径2.85μm(CV値2.24%)のポリオルガノシロキサン粒子が得られたが、目的最終粒径3.00μmより0.15μm小さかった。

20 実施例6と比較例6の対比により、本発明においては、粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、nmオーダーで粒径調製して製造可能なことが分かる。

実施例 7 (第2の態様によるポリオルガノシロキサン粒子の製造)

(1) シード粒子形成用液の調製

25 攪拌装置を据え付けた10000ml容のセパラブルフラスコ中に、イオン交換水5000g、MTMS500gを加え、30℃に温度調整した恒温槽内で、100rpmで攪拌した。MTMS添加当初は、水溶液中に油滴の状態で分散していたが、約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一溶液となり、これをシード粒子形成用液とした。

(2) シード粒子の形成

恒温槽の温度を10℃に、攪拌速度を30rpmに下げ、上記(1)で調製したシード粒子形成用液に、1モル/リットル アンモニア水5.0ミリリットルを一気に添加した。アンモニア水を添加してから15分
5 後には、ポリメチルシルセスキオキサン粒子が生成し、溶液が白濁した。

添加60分後と70分後にシード粒子液を各0.2ミリリットル採取し、これに0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルを加え、直ちに実施例6の(2)と同様にしてコールター法にて、50000個の粒子の粒径を測定した。その結果、両シード粒子液共に平均粒
10 径は8.20 μm (CV値2.05%)であり、粒子成長が終了していることを確認できたが、目的最終粒径11.00 μm より2.80 μm 小さかった。

(3) 粒径成長用水性溶液の調製

攪拌装置を据え付けた10000ml容のセパラブルフラスコ中に、
15 イオン交換水5000g、MTMS500gを加え、30℃に温度調製した恒温槽内で、100rpmで攪拌した。MTMS添加当初は、水溶液中に油滴の状態で分散していたが、約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一な溶液となった。その後、恒温槽を10℃に調整し、前記MTMS溶解溶液が10℃になるまで攪拌し、これを粒径成長用水性溶液
20 とした。

(4) 目的粒径への成長およびその後の反応停止

目的最終粒径に達しなかった上記(2)のポリメチルシルセスキオキサンシード粒子液の半分を、攪拌装置を据え付けた10000ml容のセパラブルフラスコに慎重に移し換えた後、10℃に温度調整した恒温
25 槽内で、30rpmで攪拌した。上記(3)の粒径成長用水性溶液を25ミリリットル/分(シード粒子液の体積1ミリリットルに対して0.009ミリリットル/分)の速度で定量ポンプを用いて滴下、混合を開始した。

粒径が2.80 μm 大きくなるまで、上記(2)と同様の条件で、コ

ールター法により粒径成長を5分おきに観察した。滴下開始から、粒径成長用液を4800ミリリットル添加した段階で、目的とする11.00 μm (CV値1.99%)のポリメチルシルセスキオキサン粒子が得られていることが分かった。

- 5 直ちに粒径成長用水性溶液の添加を止め、25質量%アンモニア水15gとイオン交換水35gの混合溶液を定量ポンプにて滴下して熟成を室温で16時間行った。

(5) 微小分級および乾燥

- 10 (4)で得られたポリメチルシルセスキオキサン粒子含有溶液を、遠心分離処理して粒子を分離し、その後メタノール中で超音波を照射した後、デカンテーションを行う操作を複数回繰り返すことによって、微小粒子を除去した。残ったポリメチルシルセスキオキサン粒子を風乾した後、残留メタノールを除去するため150 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して乾燥させた。

- 15 このようにして得られたポリメチルシルセスキオキサン粒子を、(2)と同様にコールター法で粒径測定を行った結果、平均粒径11.00 μm (CV値1.81%)であった。

比較例7

実施例7の(1)シード粒子形成用液の調製、(2)シード粒子の形成に記載した操作と同内容の操作を行った。

- 20 その結果、平均粒径8.20 μm (CV値2.05%)のポリオルガノシロキサン粒子が得られたが、目的最終粒径11.00 μm より2.80 μm 小さかった。

- 25 実施例7より、本発明においては、粒径が10 μm を超える大粒径のポリオルガノシロキサン粒子の製造が可能なが分かり、また実施例7と比較例7との対比により、粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、nmオーダーで粒径調製して製造可能なが分かる。

実施例8 (第2の態様によるポリオルガノシロキサン粒子の製造)

目的最終粒径に達しなかった上記実施例7の(2)で得られたポリメチルシルセスキオキサンシード粒子液の半分を、攪拌装置を据え付けた

10000 ml 容のセパラブルフラスコに慎重に移し換えた後、10℃に温度調整した恒温槽内で、30 rpm で攪拌した。この溶液に対し、上記実施例7の(3)で調製した粒径成長用水性溶液を50ミリリットル/分(シード粒子液の体積1ミリリットルに対して0.018ミリリットル/分)の速度で定量ポンプを用いて滴下、混合を開始した。

粒径が2.80 μm 大きくなるまで、実施例7の(2)と同様の条件で、コールター法により粒径成長を5分おきに観察した。滴下開始から、粒径成長用液を4800ミリリットル添加した段階で、目的とする11.00 μm (CV値1.88%)のポリメチルシルセスキオキサン粒子が得られていることが分かった。

直ちに粒径成長用水性溶液の添加を止め、25質量%アンモニア水15 g とイオン交換水35 g の混合溶液を定量ポンプにて滴下して熟成を室温で16時間行った。得られた粒子を光学顕微鏡で観察したところ、気泡粒子の発生が確認された。

実施例8より、本発明においては、粒径が10 μm を超える大粒径のポリオルガノシロキサン粒子の製造が可能なが分かり、また実施例8と比較例7との対比により、粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、nmオーダーで粒径調製して製造可能なが分かる。

更に、実施例7と実施例8の対比により、大粒径のポリオルガノシロキサン粒子を製造する場合には、粒径成長用水性溶液の添加速度が、被添加溶液の体積1ミリリットルに対して0.01ミリリットル/分を超える場合には気泡粒子が発生することが分かる。

実施例9 (シリカ粒子の製造)

実施例6で得られた平均粒径が3.00 μm のポリメチルシルセスキオキサン粒子を乾燥させた後、空気流量1リットル/分の条件で、室温から340℃まで昇温し、その温度で12時間保持して予備焼成したのち、540℃まで昇温し、その温度で12時間保持して本焼成して、シリカ粒子を得た。本焼成後、室温まで冷却し、焼成粒子を取り出した。この焼成粒子についてコールター法にて観察したところ、平均粒径が2.

50 μm 、CV値が2.10%であった。

実施例10（第3の態様によるポリオルガノシロキサン粒子の製造）

（1）シード粒子形成用液の調製

イオン交換水5000gに、メチルトリメトキシシラン（MTMS）
500gを加え、20℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一溶液となり、これをシード粒子形成用液とした。

後記するように、本実施例においては、シード粒子形成用液とともに添加用粒子含有液を用いたが、この添加用粒子含有液は以下のよう
10 て調製した。

イオン交換水450gに、MTMS45gを加え、30℃にて100rpmで攪拌した。MTMS添加当初は、水溶液中に油滴の状態で分散していたが、約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一溶液となった。そして、攪拌速度を30rpmに下げ、1モル／リットルのアンモニア
15 水0.72ミリリットルを一気に添加した。アンモニア水を添加してから1.5分後には、粒子が成長し、溶液が白濁した。30分後、光学顕微鏡ビデオマイクロメーター（オリンパス社製ビデオマイクロメーター「VM-50」）にて粒径を測定したところ、平均粒子径4.2 μm であった。

（2）シード粒子の形成

20 上記（1）で調製したシード粒子形成用液を、攪拌速度を30rpmに下げて攪拌しながら、これに1モル／リットルのアンモニア水50ミリリットルと上記（1）で得られた添加用粒子含有液を全量添加してシード粒子含有溶液を得た。添加30分後のシード粒子液0.2ミリリットルを、0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルに加
25 え、直ちにコールターカウンターで粒子径を測定した。その結果、添加粒子が成長したものは、平均粒子径7.380 μm （CV値1.99%）であり、新たに発生した粒子は、平均粒子径（関係式（II）におけるR）4.305 μm （CV値2.54%）であった。

（3）粒径成長用水性溶液の調製

イオン交換水 33000 g に、MTMS 4950 g と HLB 値 40 のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 16.5 g (関係式 (II) における $Y = 0.0435\%$) を加え、30℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一な溶液となり、これを粒径成長用水性溶液とした。ここに、関係式 (II) における a は MTMS の加水分解、縮合生成物 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ の分子量 67 を MTMS の分子量 136 で割ることにより求められ、0.49 であった。

後記するように、本実施例においては、粒径成長用水性溶液を添加後、粒径調整用液を添加したが、この粒径調整用液は以下のようにして調製した。

イオン交換水 33000 g に、MTMS 3300 g を加え、30℃にて100rpmで攪拌した。約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一な溶液となり、これを粒径調整用液とした。

(4) 目的粒径への成長およびその後の反応の停止

上記 (3) で得られた粒径成長用水性溶液の全量 37966.5 g (関係式 (II) における A) を 20 rpm で攪拌しながら、これに上記 (2) で得られたシード粒子含有溶液の内 4144 g を添加し (関係式 (II) における $X = 376.7\text{ g}$)、粒子径の成長を行った。シード粒子形成溶液の添加後から 10 分毎に、光学顕微鏡ビデオマイクロメーター (オリンパス社製ビデオマイクロメーター「VM-50」) で粒子径を測定した。添加から 1 時間後と 1 時間 10 分後は、いずれも平均粒子径が約 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ であり、粒径成長が終了したと判断したが、目的粒径に対して微妙に粒径が足りないことが明らかとなった。そこで、上記 (3) で得られた粒径調整用液の滴下混合を開始し平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 大きくなるようにビデオマイクロメーターで確認しながら粒径の調整を行った。滴下開始から、粒径調整用液を 3800 ミリリットル添加した段階で目的とする平均粒径 $13.5\text{ }\mu\text{m}$ の粒子が得られていることが分かった。その後 45 分間保持した後、25 質量% アンモニア水 500 g を定量ポンプにて滴下して熟成を室温で 16 時間行った。このようにして得られたポリメ

チルシルセスキオキサン (PMSO) 粒子の粒子径をコールターカウンターにより測定したところ、それぞれが孤立した複数の粒径分布ピークが確認された。その中で、体積換算で75%が平均粒子径13.48 μm (CV値1.72%)の粒子であった。その他は、6.0 μm が14%、
5 16 μm が9%であった。一方、2 μm 以下の微小粒子も含まれていたが、その含有量は1%にも満たなかった。

ここに関係式 (II) において上記Y、a、XおよびRの値に基いて得られる係数 α は38.5であった。

(5) 微小分級および乾燥

10 得られた粒子は遠心分離機により合成溶液と分離し、その後メタノール中で超音波を照射した後デカンテーションを行う操作を数回繰り返すことにより微小粒子を除去した。残った粒子は風乾した後、残留メタノールを除去するため150℃に加熱して乾燥させた。

実施例11、13および比較例8、9

15 実施例10(3)における粒径成長用水性溶液の調製において、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の使用量を表1に示すように変更した以外は、実施例10と同様な操作を行った。これらの結果を実施例10の結果とともに表1に示す。表1より、 α が4.0より大きく75以下である実施例10~12において、 α が4.0に満たない比較例8および
20 α が75より大きい比較例9よりもポリオルガノシロキサン粒子を効率良く製造できることが明らかである。

表 1

		実施例10	実施例11	実施例12	比較例8	比較例9
S D S	添加量	16.5g	2.1g	29.9g	0.27g	35.4g
	Y	0.0435%	0.0055%	0.0787%	0.0007%	0.0932%
使用する原料 の理論値	a	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
シード粒子合 成に用いた原 料の質量 (g)	X	376.7	376.7	376.7	376.7	376.7
粒子成長工程 に使用する溶 液の総質量 (g)	A	37966.5	37952.1	37979.9	37950.3	37985.4
シード粒子の 粒径 (μm)	R	4.305	4.305	4.305	4.305	4.305
係数 α		38.5	4.9	69.7	0.6	82.6
成長粒子の粒径 (μm)		13.48	13.59	13.51	14.11	11.96
C V 値 (%)		1.72	1.80	1.77	2.65	1.96
状 態		良好	良好	良好	凝 集 発 生(上記の 粒径、CV 値は体積 換 算 約 40%の粒 子の粒径 ピークに ついての 値)	目的粒径ま で 成 長 せ ず、反応を 停止するた めにアンモ ニアを加え たところ気 泡粒子が発 生

比較例 1 以外の粒径、C V 値はコールター法にて体積換算で 70%以上の粒子につ
いての値を示した。

産業上の利用の可能性

- 5 本発明のポリオルガノシロキサン粒子の製造方法によれば、平均粒径
が例えば $10\mu\text{m}$ より大きく、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシ
ロキサン粒子を製造することができ、この粒子は液晶表示装置、有機エ

レクトルミネッセンス素子、タッチパネル等のスペーサや標準粒子等の分野で好適に用いることができる。

- また、本発明のシリカ粒子の製造方法によれば、上記方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、特定の条件で焼成処理することにより、
- 5 液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適な粒径を有し、かつ粒径分布が高度に単分散なシリカ粒子を、簡便な操作で短時間に製造することができる。

請求の範囲

1. 一般式 (I)



- 5 (式中、 R^1 は非加水分解性基であって、炭素数1～20のアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基、 n は1～3の整数を示し、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 は
- 10 たがいに同一であっても異なってもよく、 OR^2 が複数ある場合、各 OR^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。)

- で表されるケイ素化合物を、触媒存在下で加水分解、縮合して、ポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させてシード粒子含有溶液を得る工程(A)、および該シード粒子含有溶液と前記一般式(I)
- 15 で表されるケイ素化合物またはその加水分解物を含む粒径成長用水性溶液とを混合して、前記シード粒子の成長を行う工程(B)を含み、シード粒子含有溶液を得る工程(A)において、前記ケイ素化合物を水性媒体に溶解するに際し、該水性媒体に対し、0.7～6.5質量ppmの塩基性触媒を添加して、予備的に加水分解、縮合させたのち、これ
- 20 に、ポリオルガノシロキサンからなるシード粒子の形成に必要な量の塩基性触媒を添加し、該シード粒子を形成させることを特徴とするポリオルガノシロキサン粒子の製造方法。

2. 塩基性触媒がアンモニアである請求項1に記載の方法。

3. 一般式(I)で表されるケイ素化合物がメチルトリメトキシシラン
- 25 またはビニルトリメトキシシランである請求項1または2に記載の方法。

4. 製造されたポリオルガノシロキサン粒子の平均粒子径が10 μ mを超え、かつ粒度分布の変動係数(CV値)が5%以下である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の方法。

5. 一般式 (I)



(式中、 R^1 は非加水分解性基であって、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、
(メタ) アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数 1 ～
5 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 6 ～ 20 の
アリール基または炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基、 R^2 は炭素数 1 ～ 6
のアルキル基、 n は 1 ～ 3 の整数を示し、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 は
たがいに同一であっても異なってもよく、 OR^2 が複数ある場合、
各 OR^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。)

10 で表されるケイ素化合物を、触媒存在下で加水分解、縮合して、ポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させてシード粒子含有溶液を得る工程 (A)、および該シード粒子含有溶液と前記一般式 (I) で表されるケイ素化合物またはその加水分解物を含む粒径成長用水性溶液とを混合して、前記シード粒子の成長を行う工程 (B) を含み、

15 シード粒子成長工程 (B) において、連続的あるいは一定時間おきに粒径を測定し、目的粒径に達した時点で反応を停止させることを特徴とするポリオルガノシロキサン粒子の製造方法。

6. 連続的あるいは一定時間おきに行われる粒径の測定が、反応溶液の一部を採取し、これと保護コロイド形成剤を接触させて反応溶液中の粒子に保護コロイドを形成させた後、コールター法で行われる請求項 5 に記載の方法。

7. ポリオルガノシロキサン粒子がポリメチルシルセスキオキサン粒子である請求項 5 または 6 に記載の方法。

8. 粒径が 10 μm を超えるポリオルガノシロキサン粒子を得ようとする場合、ケイ素化合物またはその加水分解物を含む粒径成長用水性溶液の添加速度が、シード粒子含有溶液の体積 1 ミリリットルに対して 0.01 ミリリットル/分以下である請求項 5 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

9. 最終的に得られたポリオルガノシロキサン粒子の粒径が 1 ～ 30 μm

m、変動係数が3%以下である請求項5～8のいずれか1項に記載の方法。

10. 一般式 (I)



- 5 (式中、 R^1 は非加水分解性基であって、炭素数1～20のアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基、 R^2 は炭素数1～6のアルキル基、 n は1～3の整数を示し、 R^1 が複数ある場合、各 R^1 は
10 たがいに同一であっても異なってもよく、 OR^2 が複数ある場合、各 OR^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。)

- で表されるケイ素化合物を、触媒存在下で加水分解、縮合して、ポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させてシード粒子含有溶液を得る工程(A)、および該シード粒子含有溶液と前記一般式(I)
15 で表されるケイ素化合物またはその加水分解物を含む粒径成長用水性溶液とを混合して、前記シード粒子の成長を行う工程(B)を含み、

シード粒子成長工程(B)において、アニオン性界面活性剤を関係式(II)

$$Y = \alpha \times (a \times X) / (A \times R) \quad \dots (II)$$

- 20 ただし、 a はケイ素化合物が加水分解、縮合した後の生成物の分子量をケイ素化合物の分子量で割った理論値

Y は粒径成長用水性溶液中におけるアニオン性界面活性剤の濃度(質量%)

X はシード粒子合成に使用する原料の質量(g)

- 25 A はシード粒子成長工程(B)に使用する溶液の総質量(g)

R はシード粒子の平均粒径(μm)

α は係数で、 $4.0 < \alpha \leq 7.5$

を満たす濃度でシード粒子含有溶液に添加して、シード粒子を成長させることを特徴とするポリオルガノシロキサン粒子の製造方法。

- 1 1. アニオン性界面活性剤が、HLB値15～40のものである請求項10に記載の方法。
- 1 2. アニオン性界面活性剤が高級アルコール硫酸エステル塩である請求項11に記載の方法。
- 5 1 3. 高級アルコール硫酸エステル塩がドデシル硫酸ナトリウムである請求項12に記載の方法。
- 1 4. シード粒子形成工程(A)において、別途作製したポリオルガノシロキサン粒子含有溶液をケイ素化合物を含む反応系に添加し、ポリオルガノシロキサン粒子の存在下でケイ素化合物を加水分解、縮合させて
- 10 シード粒子を形成させる請求項10ないし13のいずれか1項に記載の方法。
- 1 5. ポリオルガノシロキサン粒子が、平均粒子径10 μ mを超えるものである請求項10ないし14のいずれか1項に記載の方法。
- 1 6. 請求項1ないし15のいずれか1項に記載の方法で得られたポリ
- 15 オルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より150℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲において予備焼成した後、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することを特徴とするシリカ粒子の製造方法。

図 1

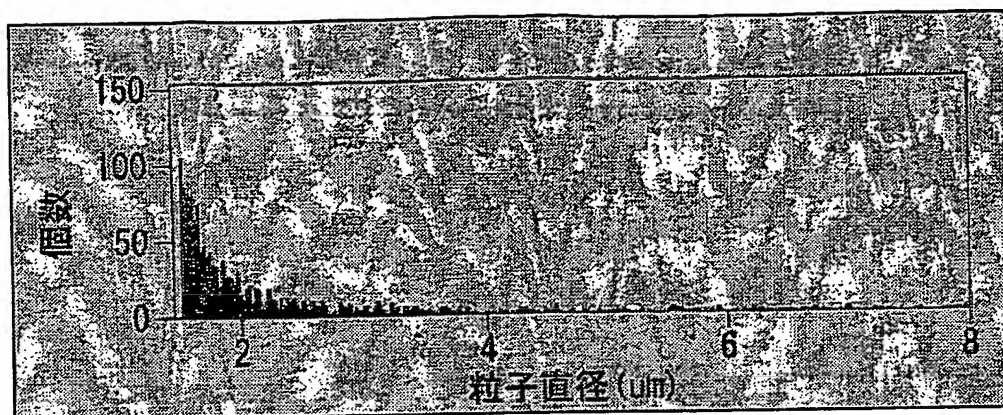


図 2

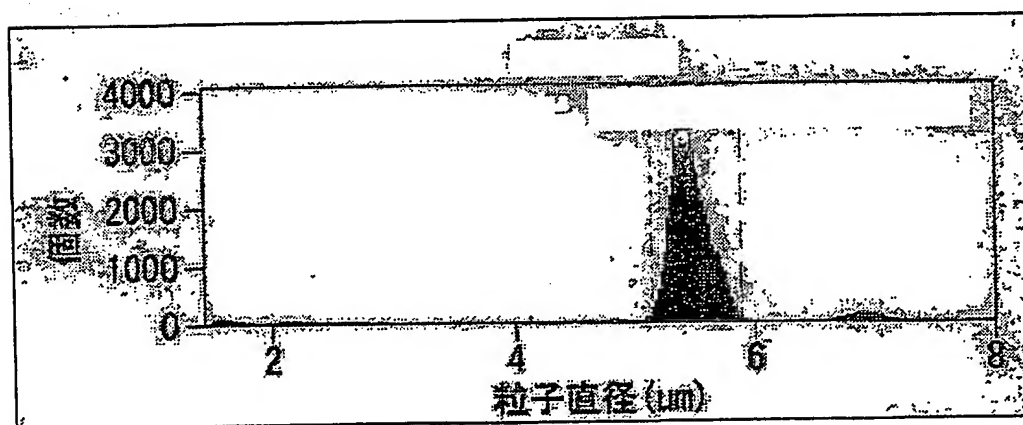
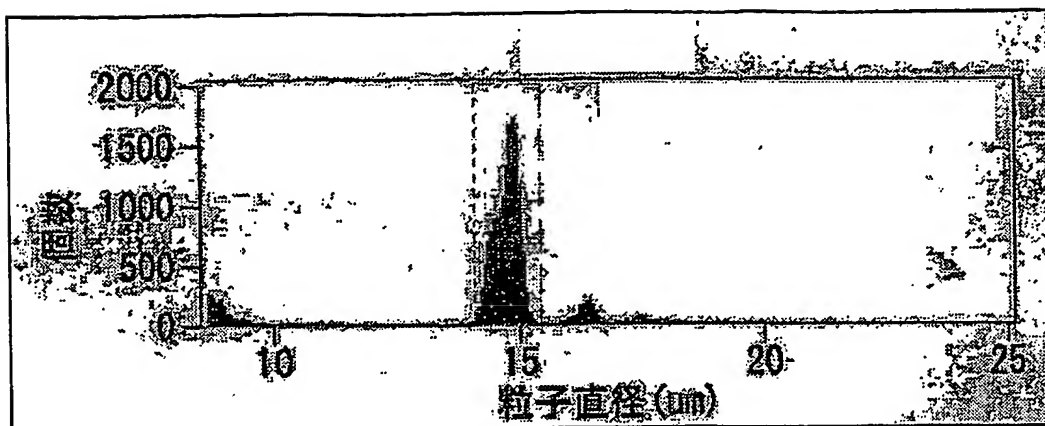


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08G77/06, C01B33/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08G77/00-77/62, C01B33/00-33/193

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L, CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-80598 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.),	5-9, 16
Y1	19 March, 2002 (19.03.02),	1-4
Y2	Claims 1 to 2, 5; Par. Nos. [0020], [0039] (Family: none)	10-15
Y1	JP 4-88023 A (Toray Industries, Inc.), 19 March, 1992 (19.03.92), Claims 1 to 2; page 2, lower right column, line 7 to page 3, upper left column, line 11 (Family: none)	1-4
Y2	JP 2000-204168 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 25 July, 2000 (25.07.00), Claims 1, 3, 5; Par. Nos. [0022] to [0023], [0026] (Family: none)	10-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 May, 2004 (21.05.04)

Date of mailing of the international search report
08 June, 2004 (08.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002130

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y2	JP 2002-38049 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 06 February, 2002 (06.02.02), Claims 4, 6; Par. No. [0030] (Family: none)	10-15
A	JP 2001-302227 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 31 October, 2001 (31.10.01), Claims 1 to 8 (Family: none)	1-16
A	JP 2000-17074 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims 1 to 8 (Family: none)	1-16
A	JP 11-92560 A (General Electric Co.), 06 April, 1999 (06.04.99), Claims 1 to 10 & EP 889071 A1 & US 5801262 A	1-16
A	JP 11-286551 A (Eastman Kodak Co.), 19 October, 1999 (19.10.99), Claim 1 & EP 934965 A2 & US 5936031 A	1-16
A	JP 2002-47348 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 February, 2002 (12.02.02), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0016] to [0017] & EP 1178070 A2 & US 2002/0016434 A1	1-16
A	JP 11-152336 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 08 June, 1999 (08.06.99), Claim 4 (Family: none)	1-16
A	JP 11-116680 A (Ube-Nitto Kasei Co., Ltd.), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims 1 to 4 (Family: none)	1-16
A	JP 6-87608 A (Ohara Inc.), 29 March, 1994 (29.03.94), Claim 1; Par. No. [0008] (Family: none)	1-16
A	US 3354095 A (Owens-Illinois, Inc.), 21 November, 1967 (21.11.67), Claims 1 to 13 (Family: none)	1-16
A	JP 2003-171466 A (Nikko Rika Co.), 20 June, 2003 (20.06.03), Claims 5 to 7 (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08G 77/06, C01B 33/18,

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08G 77/00- 77/62,
C01B 33/00- 33/193,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L
CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y1 Y2	JP 2002-80598 A (宇部日東化成株式会社) 2002.03.19, 請求項1~2, 請求項5, 段落[0020], 段落[0039] (ファミリーなし)	5-9, 16 1-4 10-15
Y1	JP 4-88023 A (東レ株式会社) 1992.03.19, 請求項1~2, 第2頁右下欄第7行~第3頁左上欄 第11行 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 05. 2004

国際調査報告の発送日

08. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y2	JP 2000-204168 A (触媒化成工業株式会社) 2000.07.25, 請求項1, 請求項3, 請求項5, 段落[0022]~[0023], 段落[0026] (ファミリーなし)	10-15
Y2	JP 2002-38049 A (宇部日東化成株式会社) 2002.02.06, 請求項4, 請求項6, 段落[0030] (ファミリーなし)	10-15
A	JP 2001-302227 A (宇部日東化成株式会社) 2001.10.31, 請求項1~8 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2000-17074 A (宇部日東化成株式会社) 2000.01.18, 請求項1~8 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 11-92560 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 1999.04.06, 請求項1~10. &EP 889071 A1 &US 5801262 A	1-16
A	JP 11-286551 A (イーストマン コダック カンパニー) 1999.10.19, 請求項1 &EP 934965 A2 &US 5936031 A	1-16
A	JP 2002-47348 A (信越化学工業株式会社) 2002.02.12, 請求項1~4, 段落[0016]~[0017] &EP 1178070 A2 &US 2002/0016434 A1	1-16
A	JP 11-152336 A (宇部日東化成株式会社) 1999.06.08, 請求項4 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 11-116680 A (宇部日東化成株式会社) 1999.04.27, 請求項1~4 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 6-87608 A (株式会社オハラ) 1994.03.29, 請求項1, 段落[0008] (ファミリーなし)	1-16
A	US 3354095 A (Owens-Illinois, Inc.) 1967.11.21, claim 1~13 (ファミリーなし)	1-16
PA	JP 2003-171466 A (日興リカ株式会社) 2003.06.20, 請求項5~7 (ファミリーなし)	1-16